THÈSE

PRESENTEE
A L'UNIVERSITE DE PARIS VI
POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES
PAR

Robert BARRAL
INGENIEUR E.C.L.
LICENCIE ES SCIENCES

Sujet de la thèse :

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DE L'ACTIVATION CATALYTIQUE DE L'OXYGENE MOLECULAIRE PAR DES COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION EN SOLUTION

Soutenue le 6 décembre 1973 devant la Commission d'Examen

MM. P. LAFFITTE — *Président*
G. PANNETIER, *L. SAJUS* — *Examinateurs*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548009_0017

THÈSE

PRESENTEE
A L'UNIVERSITE DE PARIS VI
POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES
PAR

Robert BARRAL
INGENIEUR E.C.L.
LICENCIE ES SCIENCES

Sujet de la thèse :

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DE L'ACTIVATION CATALYTIQUE DE L'OXYGENE MOLECULAIRE PAR DES COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION EN SOLUTION

Soutenue le 6 décembre 1973 devant la Commission d'Examen

MM. P. LAFFITTE — *Président*
G. PANNETIER, *L. SAJUS* — *Examinateurs*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

La présente étude a été effectuée dans les laboratoires du Service d'Oxydation de l'Institut Français du Pétrole.

J'adresse mes remerciements à M. le Professeur P. LAFFITTE Membre de l'Institut, qui a bien voulu présider ce Jury, ainsi qu'à M. le Professeur R. WEISS et M. L. SAJUS qui ont accepté de faire partie de la Commission d'Examen.

Je tiens à remercier M. le Président R. NAVARRE et M. BALACEANU, Directeur Général de l'Institut Français du Pétrole ainsi que M. L. SAJUS, Directeur des Recherches Chimiques de Base, pour l'aide matérielle qu'ils ont bien voulu m'accorder.

J'adresse tout particulièrement à M. I. SEREE de ROCH, Maître de Recherches à l'Institut Français du Pétrole, à M. C. BOCARD et M. C. GADELLE, l'expression de ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je remercie enfin les ingénieurs et techniciens des laboratoires de la Division Recherches Chimiques de Base, ainsi que tous mes camarades de thèse, pour leurs conseils et leur sympathie qui m'ont été des plus précieux.

SOMMAIRE

Pages

I. INTRODUCTION 1

II. ACTIVATION DE L'OXYGENE MOLECULAIRE PAR LE SYSTEME $Pt(PPh_3)_n$ - $Pt(PPh_3)_2 O_2$ 3

1. GENERALITES ET BIBLIOGRAPHIE 5

2. ETUDE DESCRIPTIVE 12

2.1 Nature de l'oxydation 12

2.2 Oxydation d'une solution de $Pt(PPh_3)_4$ 12

2.3 Oxydation catalytique 13

2.3.1 Reproductivité et sélectivité 13

2.3.2 Influence de la nature du complexe introduit en solution 13

2.4 Influence du 1.2 bis (diphenylphosphine)éthane 13

3. ETUDE CINETIQUE 14

3.1 Etude cinétique dans le cas de rapports phosphine/métal faibles 14

3.1.1 Influence de la concentration en phosphine 14

3.1.2 Influence de la concentration en complexe 15

3.1.3 Influence de la pression d'oxygène 17

3.1.4 Influence de la température 17

3.2 Etude cinétique de la réaction catalytique 19

3.2.1 Influence de la concentration en catalyseur 19

3.2.2 Influence de la concentration en phosphine 20

3.2.3 Influence de la concentration en oxyde de phosphine 23

3.2.4 Influence de la pression d'oxygène 23

3.2.5 Expression cinétique expérimentale 25

4. DISCUSSION 28

Pages

III. ACTIVATION DE L'OXYGENE MOLECULAIRE PAR LES COMPLEXES DU MOLYBDENE 37

I. INTRODUCTION 39

2. ETUDE DESCRIPTIVE DE L'OXYDATION DES PHOSPHINES TERTIAIRES CATALYSEE PAR LES DITHIOCARBAMATES DE MOLYBDENE 41

2.1 Description des réactions d'oxydation catalytique 41

2.2 Mise en évidence de différentes formes du catalyseur 42

2.3 Sélectivité et nature de l'oxydation 43

2.4 Influence de la nature du solvant 44

3. ETUDE DU SCHEMA REACTIONNEL 46

3.1 Eléments de schéma réactionnel 46

3.1.1 Réactions entre les complexes oxo et le substrat 46

3.1.2 Réactions des complexes Mo O $(dtc)_2$ et $Mo_2 O_3 (dtc)_4$ avec l'oxygène moléculaire 48

3.1.3 Interaction des différentes espèces en solution 49

3.2 Etude cinétique 55

3.2.1 Influence de la nature du complexe du molybdène introduit dans la solution sur l'activité catalytique 55

3.2.2 Influence de l'oxyde de phosphine 55

3.2.3 Oxydation des espèces mono-oxo et dinucléaire 56

3.2.4 Réduction de solutions de $Mo O_2(dtc)_2$ par la triphenylphosphine 62

3.2.5 Influence de la concentration des différents constituants sur la vitesse d'oxydation catalytique 63

3.3 Conclusion 65

Pages

4. OXYDATION CATALYTIQUE DE LA TRIBUTYLPHOSPHINE 67

5. INFLUENCE DE L'ENTOURAGE DU METAL SUR L'ACTIVITE DES COMPLEXES 69

5.1 Influence du substrat dialkyldithiocarbamate 69

5.2 Autres coordinats chelatants soufrés 70

5.3 Autres composés 70

6. DISCUSSION 74

IV. CONCLUSION 77

V. PARTIE EXPERIMENTALE 81

I. APPAREILLAGE 83

2. SYNTHESE DES COMPLEXES 84

2.1 Techniques générales 84

2.2 Complexes du platine 84

2.3 Complexes du molybdène 85

VI. ANNEXE 89

I. DETERMINATION DE LA SOLUBILITE DE L'OXYGENE DANS LES SOLVANTS 91

2. SIMULATION MATHEMATIQUE DES CINETIQUES 91

2.1 Système $Pt(PPh_3)_4$ - $Pt(PPh_3)_2 O_2$ 91

2.2 Réactions mettant en jeu les dithiocarbamates de molybdène 94

VII. BIBLIOGRAPHIE 99

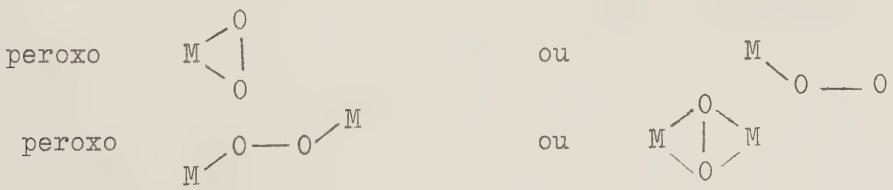
I.INTRODUCTION

L'activation des petites molécules O_2, N_2, H_2, oléfines, par les complexes des métaux de transition a fait l'objet de nombreux travaux en raison de l'intérêt croissant que l'on porte à la biochimie et à la catalyse hétérogène (1 à 5). Les réactions d'oxydation par l'oxygène moléculaire se font dans la nature par l'intermédiaire de nombreuses enzymes. Les mécanismes de ces incorporations directes de l'oxygène aux substrats organiques ne sont pas connus. Dans la majorité des cas l'activité est cependant liée à la présence d'un métal de transition complexé par un ensemble de coordinats organiques (6). Certaines réactions catalytiques d'oxydation en phase hétérogène font intervenir des centres métalliques susceptibles d'activer la molécule d'oxygène ou de donner en s'oxydant des formes oxygénées capables de réagir avec le substrat (7).

L'oxydation par l'oxygène moléculaire constitue d'autre part une voie très importante pour la synthèse des grands intermédiaires de l'industrie chimique. Les procédés actuels d'oxydation s'effectuent selon des processus radicalaires à des températures et des pressions d'oxygène relativement élevées. Ces conditions opératoires sévères sont préjudiciables pour les sélectivités et restreignent le type des produits que l'on peut obtenir par cette voie.

La recherche de modèles pour les centres actifs de catalyse enzymatique et de la catalyse hétérogène, ainsi que celle de nouveaux systèmes sélectifs d'oxydation catalytique ont conduit à l'étude de composés organométalliques susceptibles de fixer l'oxygène moléculaire, puis capables de l'incorporer à une molécule organique.

Les complexes des métaux de transition réactifs vis à vis de la molécule d'oxygène conduisent à divers types de composés, qui se différencient par le mode de fixation de l'oxygène sur le métal. La molécule d'oxygène peut se lier au métal de deux manières. Elle peut se fixer à un ou plusieurs atomes métalliques sans se dissocier; c'est le cas des composés connus sous la désignation de porteurs d'oxygène (8)(9). L'oxygène donne alors avec le métal des groupements du type peroxo ou μ peroxo, dont les structures géométriques sont respectivement



La molécule d'oxygène peut aussi se dissocier pour donner des formes oxo ou μ oxo

oxo $M = O$ μ oxo $Mo - O - Mo$

Le présent travail a pour but l'étude de systèmes catalytiques capables d'oxyder sélectivement la triphénylphosphine en oxyde en présence d'oxygène moléculaire. Les systèmes que nous avons étudiés sont d'une part $Pt\ (PPh_3)_n$* - $Pt\ (PPh_3)_2\ O_2$ dans lequel la forme oxygénée est du type peroxo et $Mo_x\ Oy\ (S_2\ C\ N\ R_2)_z$ qui présente des liaisons oxo et μ oxo.

---

*PPh_3 = triphénylphosphine

II. ACTIVATION DE L'OXYGENE MOLECULAIRE

PAR LE SYSTEME Pt (PPh_3)n - Pt (PPh_3)$_2$ O_2

I. GENERALITES et BIBLIOGRAPHIE

Les porteurs d'oxygène actuellement isolés sont des complexes de métaux appartenant au groupe VIII. L'oxygène moléculaire est fixé par ces complexes pour donner selon la nature du centre métallique différents types de composés peroxo. Ainsi le cobalt au degré d'oxydation II ou III complexé par des coordinats basiques comme les amines, les bases de Schiff et les aminoacides conduit à des complexes peroxo Co - O - O ou μ peroxo Co - O - O - Co (8) (9). Les métaux autres que le cobalt fixent généralement l'oxygène moléculaire, quand ils sont stabilisés à de bas degrés d'oxydation par des ligandes peu basiques comme les phosphines ou l'oxyde de carbone. La molécule d'oxygène se fixe dans ces cas sur le métal en donnant un complexe peroxo mononucléaire, dont les formes limites peuvent s'écrire :

Le tableau I présente les principaux porteurs d'oxygène de ce type (8) (9).

TABLEAU I

PRINCIPAUX PORTEURS D'OXYGENE ET LEURS REACTIONS *

o Réactions stœchiométriques

\+ Réactions catalytiques

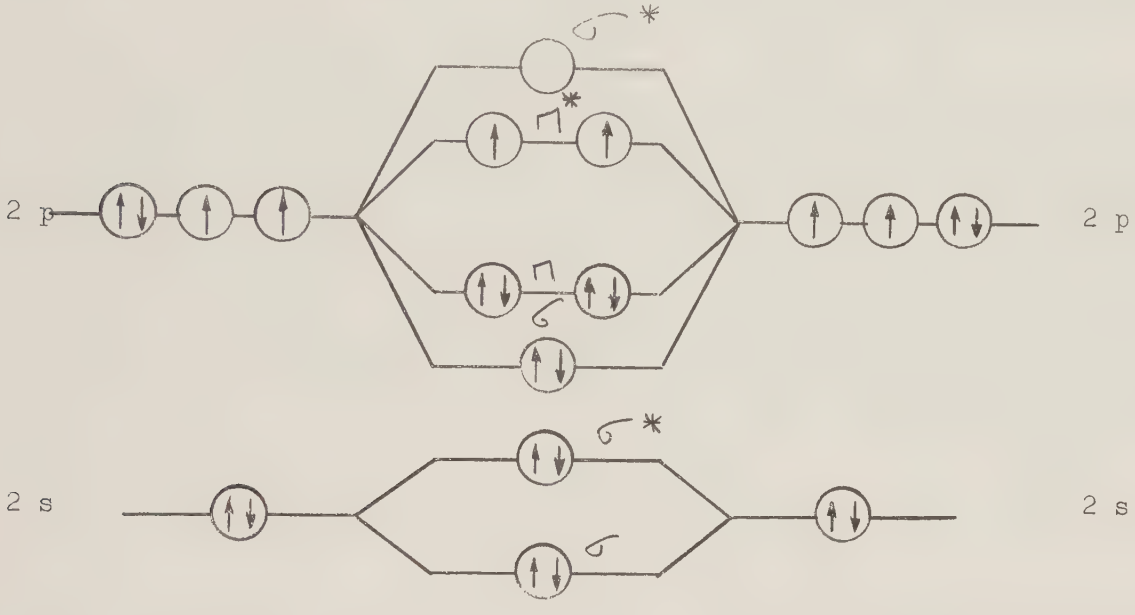
Fe	Co	+ Ni
	$(NH_3)_5$ Co O_2 Co (NH_3) (10) Co(3 O CH_3 Salen)py O_2 (11) Co (acacen)py O_2 (12)	Ni $(PPh_3)_2O_2$ (13) Ni $(RNC)_2$ O_2 (14) (15) (16)
Ru	Rh	+o Pd
Ru X $(NO)(PPh_3)_2O_2$ (17) (18)	Rh$(A_5Ph_3)_2$Cl O_2 (19) [Rh $O_2(DPE)_2$] PE_6 (19) Rh $(PPh_3)_3$ O_2 (20)	Pd $(PPh_3)_2$ O_2 (13) (21) Pd $(RNC)_2$ O_2 (16)
Os	o Ir	+o Pt
	Ir X $(Co)(PPh_3)_2$ O_2 (22) [Ir O_2 $(DPE)_2$]Cl (23) Ir Cl $(PPh_3)_2(O_2)(C_2H_4)$ (24)	Pt $(PPh_3)_2$ O_2 (13) (21) (25)

Salen = NN' éthylène bis (salicylidéniminato)

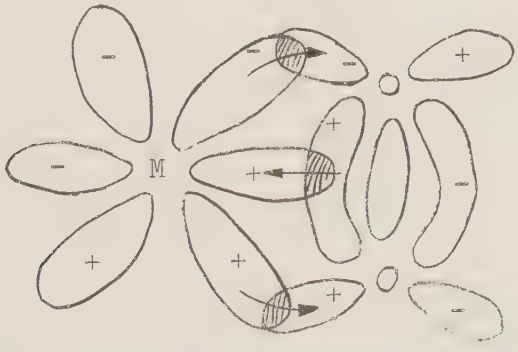
DPE = diphényldiphosphinoéthane Ph_2P CH_2CH_2 PPh_2

acacen = NN' ethylène bis (acétylacétone-iminato)

Le modèle électronique le plus généralement admis pour ces composés est du type DEWAR-CHATT-DUCANSON que ses auteurs ont établi dans le cas de l'addition d'une oléfine sur un complexe métallique. Dans le cas de l'oxygène ce schéma fait intervenir des recouvrements entre les orbitales d du métal et les orbitales moléculaires de la molécule d'oxygène. La théorie des orbitales moléculaires permet d'attribuer la structure électronique suivante à la molécule d'oxygène dans son état fondamental $^3\Sigma\bar{g}$.



Les orbitales moléculaires disponibles pour donner des liaisons avec les orbitales d du métal sont les orbitales liantes π et antiliantes π^* . Les liaisons peuvent se schématiser de la manière suivante :



La liaison σ est assurée par recouvrement d'une orbitale moléculaire de l'oxygène avec une orbitale n d vide du métal. Ceci nécessite la promotion de la charge d'une des orbitales n d du métal à une orbitale (n+1)p. Cette orbitale s'hybride avec les autres orbitales nd pleines qui peuvent alors former une liaison π par recouvrement avec les orbitales antiliantes π^* de la molécule d'oxygène. L'établissement de la liaison σ diminue la population électronique des orbitales liantes de la molécule d'oxygène, tandis que celui de la liaison π augmente la charge dans ses antiliantes.

Ces transferts de charge modifient d'une part la distance atomique qui devient supérieure à 1,21 Å, distance relative à l'oxygène moléculaire dans son état fondamental et d'autre part, la structure électronique de l'oxygène qui peut se rapprocher de celle d'un peroxyde ou de celle de l'état excité $^3\Sigma_u^-$. L'amplitude des effets sera conditionnée par la nature du métal et le pouvoir donneur-accepteur de sa sphère de coordination. La mesure de la distance O-O confirme l'hypothèse d'une variation continue des distances interatomiques. Le tableau II présente la longueur de la liaison O-O de l'oxygène dans les peroxydes et hyperoxydes ainsi que dans les principaux porteurs d'oxygène correspondant à la structure $M\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix}$

TABLEAU II

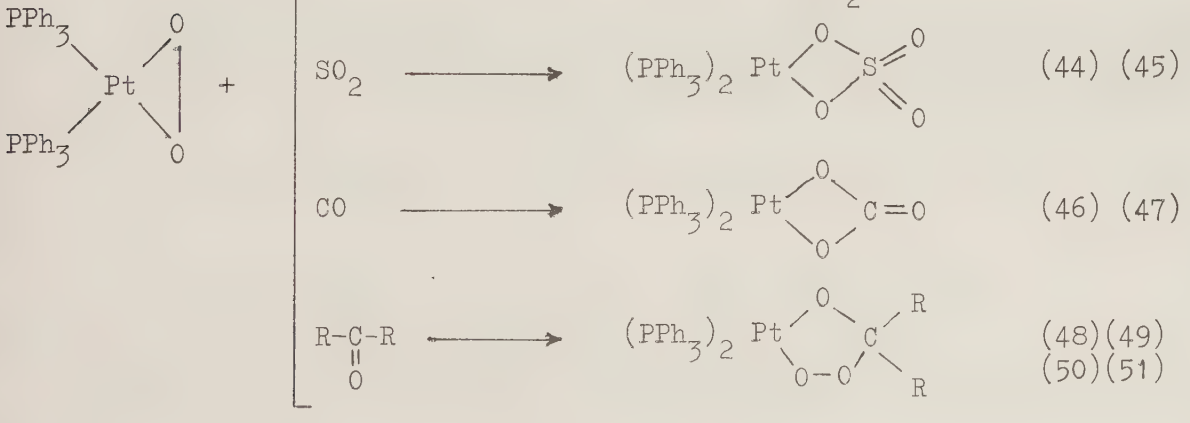
DISTANCES INTERATOMIQUES O-O

	Distance O - O en Å	Références	Constante de force dynes/Å (57)
Etat fondamental $^3\Sigma_g^-$	1,21		11,5
superoxyde O_2^-	1,29		
Ir Cl(CO)$(PPh_3)_2O_2$	1,30	(26)	
[Rh $(DPE)_2O_2$] PF_6	1,42	(27)	
Pt $(PPh_3)_2$ O_2	1,45*	(28)	3
Ir I $(CO)(PPh_3)_2O_2$	1,47	(29)	
peroxyde O_2^{--}	1,49		5,5
état excité $^3\Sigma_u^-$	1,60		2,3
[Ir $(DPE)_2$ O_2] PF_6	1,65	(27)	

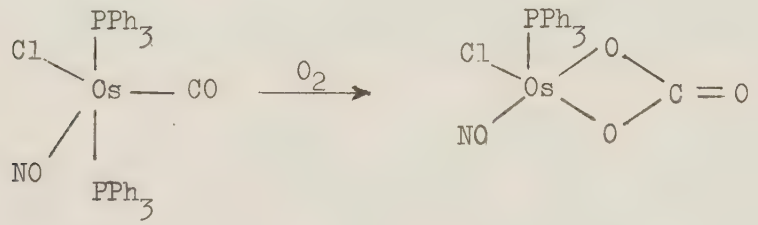
* La valeur de 1,25 Å a été proposée par certains auteurs (31)

D'autres auteurs ont effectué une étude spectroscopique faisant intervenir la substitution isotopique de ^{16}O par ^{18}O dans divers composés oxygénés. NAKAMURA et collaborateurs (32) ont ainsi pu donner un assignement des bandes infra rouge et Raman du groupement MO_2. Les calculs effectués montrent un affaiblissement de la liaison O - O et une diminution des constantes de force. Ceci tendrait à rapprocher la molécule coordinée de certains états excités de la molécule libre. Mais la présence de phénomènes de donation et rétrodonation antagonistes ne permet pas de définir la nature de l'oxygène fixé en se référant aux longueurs des liaisons O-O. La comparaison des longueurs de ces liaisons ne permettra pas d'assimiler l'oxygène coordiné à des superoxydes, des peroxydes ou à de l'oxygène dans un état excité. Ainsi malgré certaines concordances entre les distances O-O observées dans quelques complexes et celles de la distance O-O dans les peroxydes et hyperoxydes la réactivité de l'oxygène des porteurs ne sera pas la même que celles que présentent les peroxydes métalliques solubles en milieu organique (33). Ceci est confirmé par l'expérience. Certains porteurs d'oxygène ont été utilisés dans des essais d'oxydation catalytique par l'oxygène moléculaire. Les expériences ont été effectuées notamment sur le cyclohexène, le styrène et le cumène (34 à 39). La nature des produits obtenus, ainsi que l'analyse cinétique des réactions ont permis de montrer qu'il s'agit d'un processus d'initiation radicalaire et non d'une activation de l'oxygène (40) (41) ou même d'une initiation de chaînes par le complexe (40) alors que certains complexes peroxydiques époxydent par exemple sélectivement les oléfines (33).

Néanmoins, plusieurs de ces complexes jouissent de propriétés intéressantes. Ils sont susceptibles d'oxyder certains substrats stoechiométriquement. Le composé $Pt(PPh_3)_2\ O_2$ est par exemple capable de réagir stoechiométriquement avec diverses molécules.



Les composés Ru $(PPh_3)_2$ X $(NO)O_2$ (X = Cl, SCN) et Ir (CO) $(PPh_3)_2$ XO_2 donnent des résultats identiques avec NO et SO_2 (17) (45). En présence d'oxygène le complexe Os $(CO)(PPh_3)_2$ NO est capable d'oxyder la molécule de CO qui lui est coordinée, sans que le composé d'addition de l'oxygène puisse être isolé (17).



Dans ces réactions, le substrat une fois oxydé reste lié au métal. Par contre, certains complexes peuvent catalyser l'oxydation sélective du coordinat (tableau I). En particulier, la ter-butylcarbylamine est oxydée en isocyanate et la triphénylphosphine en oxyde correspondant en présence des systèmes ML_n - ML_2 O_2 (M = Ni, Pd, Pt; L = ter-butylcarbylamine, triphénylphosphine) (13) (14) (52)

$$2\ L + O_2 \xrightarrow[ML_2O_2]{ML_n} 2\ LO \qquad (1)$$

Ces réactions du type (1) auxquelles il faut adjoindre un cas observé avec le ruthénium (18) constituent les seuls exemples d'oxydation sélective par des complexes porteurs de molécules d'oxygène; elles nous ont semblé de nature à permettre d'aborder l'étude du problème de l'activation de l'oxygène moléculaire dans des conditions expérimentales aisées.

Nous avons choisi d'étudier la réaction d'oxydation de la triphénylphosphine par l'oxygène moléculaire en présence des complexes Pt $(PPh_3)_4$ et Pt $(PPh_3)_2$ O_2. Ces complexes sont relativement stables et peuvent être obtenus avec un degré de pureté acceptable.

En solution le complexe Pt $(PPh_3)_4$ se dissocie selon les équilibres

$$\begin{aligned} Pt\ (PPh_3)_4 &\rightleftharpoons Pt\ (PPh_3)_3 + PPh_3 \\ Pt\ (PPh_3)_3 &\rightleftharpoons Pt\ (PPh_3)_2 + PPh_3 \end{aligned} \qquad (53)$$

Les complexes Pt $(PPh_3)_3$ et Pt $(PPh_3)_2$ peuvent par ailleurs être synthétisés directement (53) (54).

HALPERN et collaborateurs ont montré que dans le second équilibre l'espèce tricoordinée est largement prépondérante (55). Après une étude cinétique succincte, ces mêmes auteurs (56) ont conclu, qu'en absence d'un grand excès de phosphine l'espèce tricoordinée était pratiquement seule en solution, l'oxygène réagissant selon la réaction globale :

$$Pt\ (PPh_3)_3 + O_2 \longrightarrow Pt(PPh_3)_2\ O_2 + PPh_3$$

L'analyse cinétique de la réaction effectuée en suivant spectroscopiquement la disparition de $Pt\ (PPh_3)_3$ conduit les auteurs à admettre que la réaction est d'ordre un par rapport à chacun des réactifs; il en est de même pour l'oxydation de la phosphine par le complexe oxygéné $Pt\ (PPh_3)_2\ O_2$ qui réagit avec la phosphine en excès selon la réaction :

$$Pt(PPh_3)_2\ O_2 + 3\ PPh_3 \longrightarrow Pt\ (PPh_3)_3 + 2\ PPh_3O$$

Cette étude publiée au cours de nos travaux négligeait cependant l'aspect catalytique qu'il nous a semblé intéressant d'approfondir du point de vue cinétique.(Une étude publiée après la fin de ce travail examine le cas de la réaction catalytique étudiée en cinétique initiale).

Après une étude descriptive nous procéderons à l'étude cinétique de l'oxydation dans des conditions stoechiométriques puis en régime catalytique.

2. ETUDE DESCRIPTIVE

2.1 Nature de l'oxydation

En absence de catalyseur l'autoxydation de la triphénylphosphine ne commence qu'après une période d'induction de plusieurs heures et elle se révèle très lente. Ceci est conforme aux résultats de la littérature (57). Ce phénomène spontané n'est pas gênant pour notre étude et peut être négligé.

2.2 Oxydation d'une solution de $Pt(PPh_3)_4$

Les solutions jaunes du complexe $Pt(PPh_3)_4$ absorbent rapidement l'oxygène. Pour des concentrations en complexe de l'ordre de 2.10^{-3} mol.l.$^{-1}$ la courbe présente deux parties (figure 1).
La première partie correspond à l'absorption rapide d'une quantité d'oxygène pratiquement égale à celle que réclame la réaction d'oxygénation du complexe suivant la réaction globale :

$$Pt(PPh_3)_4 + O_2 \longrightarrow Pt(PPh_3)_2 O_2 + 2\ PPh_3$$

Cette étape est accompagnée d'une décoloration progressive de la solution dûe à la transformation du complexe $Pt(PPh_3)_4$ jaune en $Pt(TPP)_2 O_2$ très faiblement coloré. La deuxième étape correspond à la formation d'oxyde de phosphine à partir de la phosphine libérée lors de l'oxydation du complexe $Pt(PPh_3)_4$. Pendant toute cette dernière phase la solution reste incolore. La concentration en espèce $Pt(TPP)_n$ est donc faible, ce que laissait prévoir la forme de la courbe d'absorption d'oxygène.

La distinction entre les deux étapes d'oxygénation et d'oxydation catalytique tend à devenir impossible lorsque le rapport $\left[[TPP] / [Pt(TPP)_4] \right]_0$ croît. La vitesse de la seconde étape augmente en effet et atteint des valeurs comparables à celle de la première; le système évolue vers le régime catalytique. La formation de l'oxyde de phosphine qui nous le verrons est sélective peut être suivie isolément par mesure du volume d'oxygène absorbé durant la seconde étape pour autant que la vitesse de celle-ci reste nettement inférieure à celle de l'étape d'oxygénation. En pratique ceci est réalisé quand le rapport [TPP]/[catalyseur] reste inférieur à six. Dans ce cas, on peut considérer que le catalyseur est entièrement sous sa forme oxygénée.

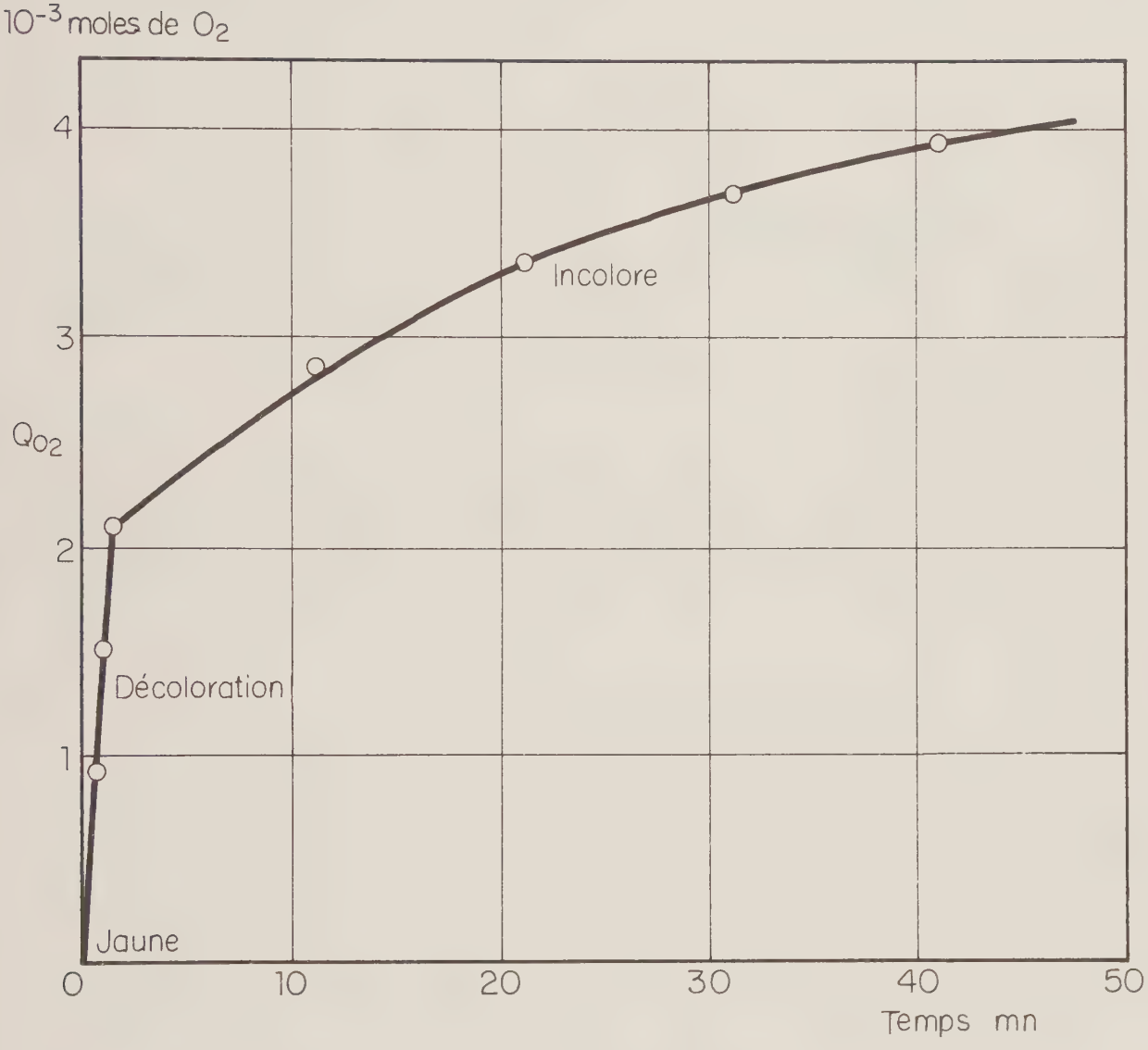


Fig. 1. OXYDATION D'UNE SOLUTION DE $Pt(PPh_3)_4$

$(Pt[PPh_3]_4) = 2{,}14 \cdot 10^{-3}$ mol. l^{-1}

$P_{O_2} = 0{,}98$ Torr t = 30°C

2.3 Oxydation catalytique

2.3.1 Reproductibilité et sélectivité

La figure 2 montre les courbes d'absorption d'oxygène obtenue lors d'expériences effectuées dans des conditions identiques (courbe A et B) :

$$[PPh_3] = 2{,}29 \text{ mol.l.}^{-1} \quad , \quad [cat] = 1{,}14.10^{-3} \text{ mol.l.}^{-1}$$

$$t = 49°C, \quad Po_2 = 1 \text{ atmosphère}$$

La courbe C a été tracée en mesurant par dosage infra rouge la quantité d'oxyde de phosphine apparu dans la solution. La comparaison de ces courbes montre que l'oxydation est sélective. La mesure de l'absorption d'oxygène permettra donc de suivre l'avancement de la réaction au cours du temps.

2.3.2 Influence de la nature du complexe introduit en solution

Pour les réactions catalytiques les concentrations en catalyseur sont faibles par rapport aux concentrations en phosphine. L'emploi des complexes $Pt\ (PPh_3)_2\ O_2$ ou $Pt\ (PPh_3)_4$ modifie peu les concentrations en phosphine. L'examen des courbes d'absorption d'oxygène obtenues en introduisant le platine sous chacune des deux formes montre que l'état sous lequel on l'introduit dans la solution n'influe pas sur la cinétique (figure 3).

2.4 Action du 1.2 bis (diphénylphosphine)éthane

L'addition de 1,2 bis (diphénylphosphine) éthane en cours de réaction arrête brutalement l'absorption d'oxygène et la solution se colore en jaune. Il est à remarquer qu'en solution $Ph_2\ P\ (CH_2)_2\text{-}PPh_2$ déplace PPh_3 du complexe $Pt\ (PPh_3)_4$ pour donner $Pt[Ph_2P\ (CH_2)_2\ PPh_2]2$ jaune. De son côté $Pt\ (PPh_3)_2\ O_2$ réagit sur la disphosphine en absence d'oxygène et donne un mélange d'oxyde de phosphine et de diphosphine identifiable par chromatographie sur couche mince. Le métal se retrouve sous forme de $Pt[Ph_2\ P(CH_2)_2\ PPh_2]_2$ qui ne réagit pas avec l'oxygène moléculaire.

3. ETUDE CINETIQUE

3.1 Etude cinétique dans le cas de rapports phosphine - métal faibles.

3.1.1 Influence de la concentration en phosphine

Cette étude a été faite à 30°C sous une pression partielle d'oxygène de 740 Torr, dans le chlorobenzène comme solvant.

a) En présence du complexe $Pt(PPh_3)_2O_2$

Dans cette étude les concentrations en phosphine sont du même ordre de grandeur que celle du complexe $Pt(PPh_3)_2O_2$ qui était de $2,37.10^{-3}$ mol. $l.^{-1}$. La figure 4 montre les courbes représentant $Log [PPh_3]$ en fonction du temps pour différentes concentrations de phosphine. Les courbes obtenues sont des droites parallèles jusqu'à 80% d'avancement. La courbe correspondant à la plus faible concentration initiale en phosphine commence à dériver vers 60% d'avancement. Ceci peut être dû à l'imprécision expérimentale sur la mesure des volumes d'oxygène absorbés : en fin de réaction ces volumes sont très faibles. Nous pouvons considérer que l'ordre par rapport à la phosphine est égal à un. La pente de ces droites est égale à deux fois la constante k_1 d'ordre un par rapport à la phosphine puisqu'une molécule d'oxygène oxyde deux molécules de phosphine. La vitesse peut alors s'exprimer par la relation :

$$Vo_2 = k_1 [PPh_3] \quad \text{avec} \quad k_1 = 2,8.10^{-4}\ s^{-1}$$

$$\text{avec} \quad [cat] = 2,37.10^{-3}\ \text{mol.}^{-1}$$

b) En présence de $Pt(PPh_3)_n$

Le catalyseur a été employé sous deux formes : $Pt(PPh_3)_4$ et $Pt(PPh_3)_3$. Les conditions de température et de pression sont les mêmes que précédemment. La concentration en catalyseur est de $2,66.10^{-3}$ mol.$l.^{-1}$.

Nous avons vu que dans un premier temps l'oxygène se fixe sur le complexe suivant la réaction

$$Pt(PPh_3)n + O_2 \longrightarrow Pt(PPh_3)_2O_2 + (n-2)PPh_3$$

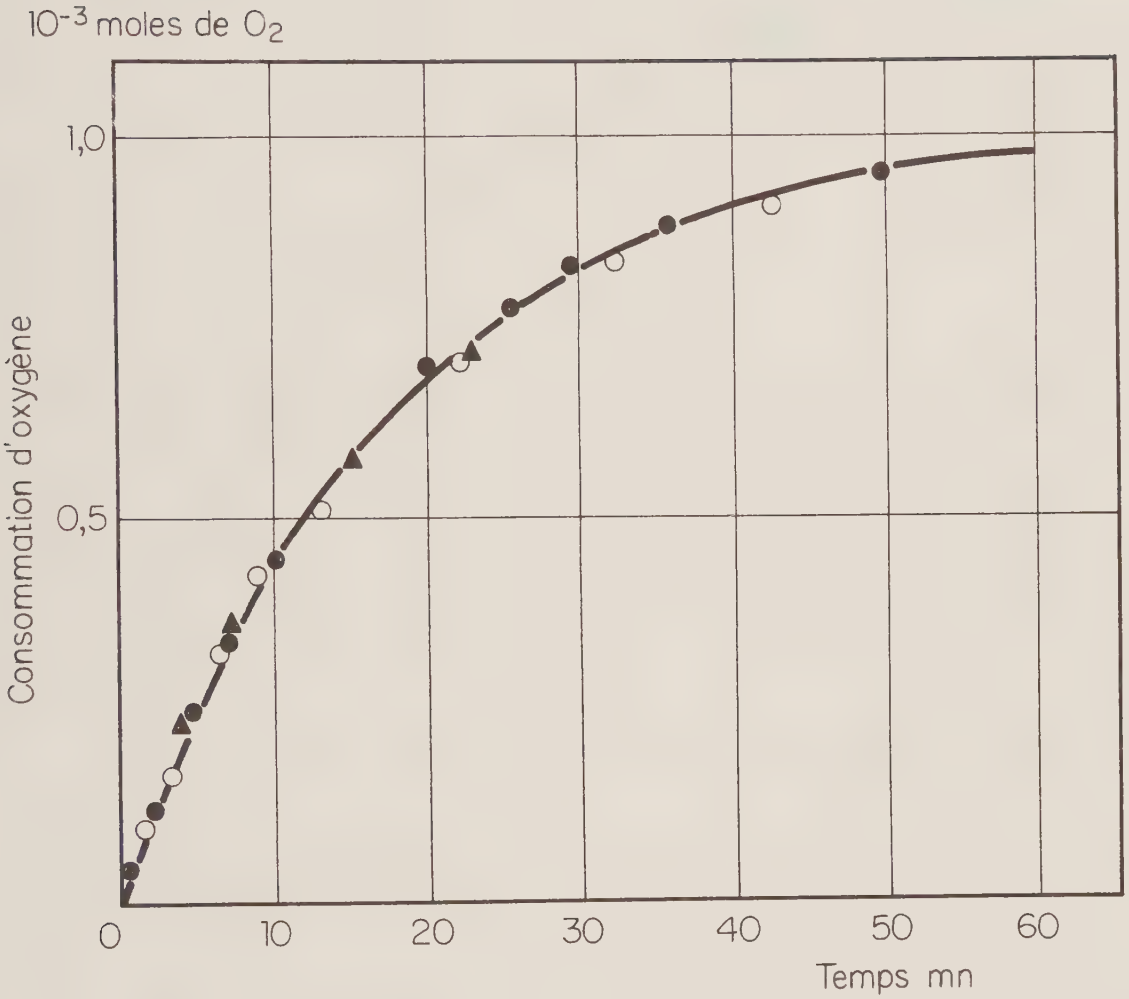


Fig. 2 . REPRODUCTIBILITE - SELECTIVITE

(Cat) = 1,14. 10^{-3} mol. l^{-1}

(PPh_3) = 20,9. 10^{-3} mol. l^{-1}

t = 49°C o A ● B ▲ C

P_{O_2} = 098 Torr

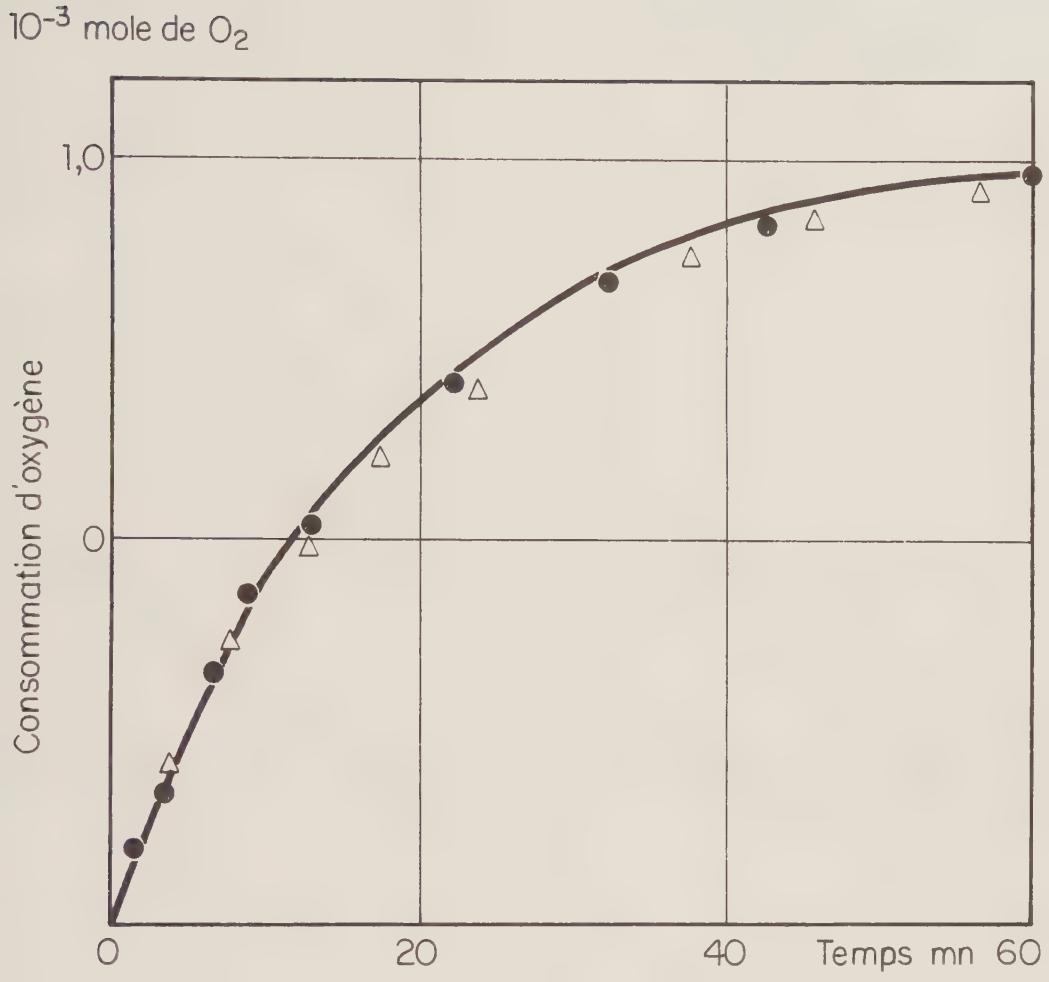


Fig. 3 INFLUENCE DE LA FORME DU CATALYSEUR.
T = 49°C $[PPh_3] = 20,9 . 10^{-3}$ mol.l^{-1}

● $[Pt(PPh_3)_4] = 1,14 . 10^{-3}$ mol.l^{-1}

△ $[Pt(PPh_3)_2O_2] = 1,14 . 10^{-3}$ mol.l^{-1}

$P_{O_2} = 0,98$ Torr

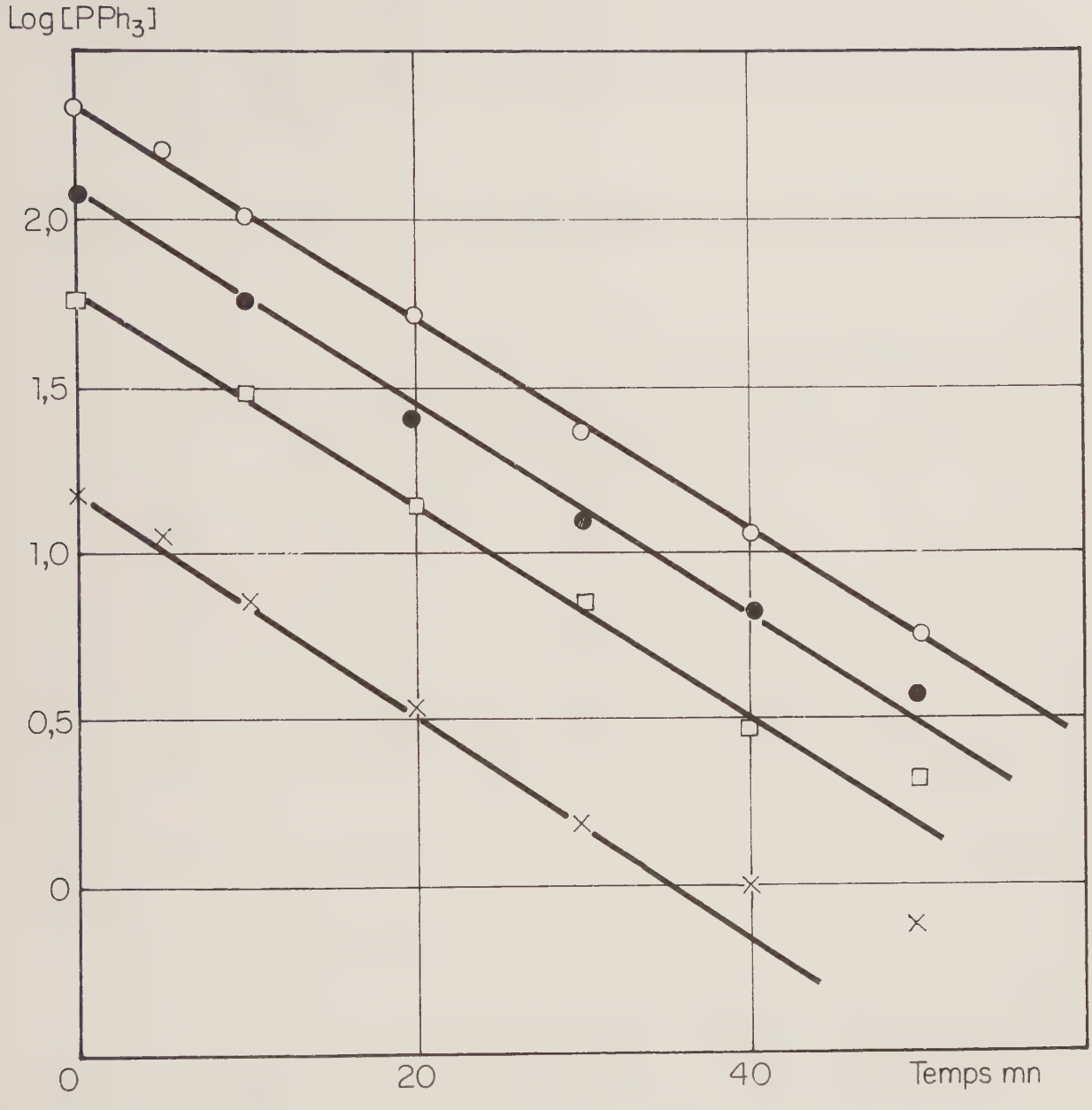


Fig. 4 . INFLUENCE DE [PPh_3] EN PRESENCE DE $Pt(PPh_3)_2O_2$

$Pt[PPh_3]_2O_2 = 2{,}37 . 10^{-3}$ mol.l^{-1}

$PO_2 =$ **0,98 Torr** t = 30,5°C

[PPh_3] = ○ $10{,}3 . 10^{-3}$ mol.l^{-1}
● 8,03 "
□ 5,76 "
× 3,20 "

Les concentrations en complexe et en phosphine étant du même ordre, il faudra tenir compte de la phosphine libérée lors de cette première étape d'oxygénation rapide. L'examen des vitesses initiales montre qu'elles obéissent à un ordre un par rapport à la concentration totale de phosphine libre qui est égale à la concentration en phosphine introduite additionnée de celle qui provient de l'oxygènation du complexe (tableau III) (figure 5).

TABLEAU III

Catalyseur	$[Pt(PPh_3)_n]$ $mol.l^{-1}x10^3$	$[PPh_3]^*$ $mol.l.^{-1}x10^3$	$[PPh_3]_t$ $mol.l^{-1}x10^3$	$V_{O_2}x10^6$ $mol.l.^{-1}s^{-1}$
PtL_3	2,66	2,0	2,66	1,6
PtL_3	2,66	1,45	4,1	2,4
PtL_4	2,66	0,89	6,2	3,7
PtL_3	2,66	4,37	7,0	4,2
PtL_4	2,66	2,67	8,0	4,8

* PPh_3 mise en solution.

Les courbes représentant la logarithme de la concentration totale en phosphine sont des doites (figure 6). La deuxième étape présente donc un ordre un par rapport à la phosphine en cinétique courante.
La vitesse s'exprimera par la relation $VO_2 = k_1' [PPh_3]$
avec $k_1' = 3,55. 10^{-4}\ s^{-1}$ pour une concentration en catalyseur égale à $2,66.10^{-3}\ mol.l^{-1}$.

3.1.2 Influence de la concentration en complexe

Les conditions de pression et de température sont les mêmes que précédemment.

a) En présence de $Pt(PPh_3)_2O_2$

La concentration en phosphine était de $5,76\ 10^{-3}$ mol.l^{-1} dans cette étude. La figure 7 montre que l'ensemble des courbes représentant Log $[PPh_3]$ en fonction du temps est constitué par un faisceau de droites dont les pentes sont sensiblement proportionnelles aux concentrations en catalyseur (figure 8). Nous aurons donc un ordre un par rapport à la concentration en complexe. La vitesse s'exprimera alors par une équation du type :

$$Vo_2 = k_2 [PPh_3] [Pt(PPh_3)_2 O_2]_o$$

($[Pt(PPh_3)_2 O_2]_o$ représentant la concentration analytique en complexe)

$$k_2 = 0,124 \text{ mol.}^{-1} \text{ l. s.}^{-1}$$

b) En présence de $Pt(PPh_3)_4$

Dans cette étude la seule phosphine libre présente en solution provient de l'oxygénation du complexe $Pt(PPh_3)_4$. Les courbes donnant Log $([PPh_3]_o/[PPh_3])$ en fonction du temps sont représentées sur la figure 9. Nous obtenons une série de droites ce qui confirme que la cinétique est d'ordre un par rapport à la phosphine. La pente de ces droites permet d'obtenir les valeurs de k_1' correspondant aux diverses concentrations en catalyseur. Ces valeurs sont données par le tableau IV et la figure 8 permet de constater que les constantes apparentes d'ordre un sont proportionnelles aux concentrations en complexe $Pt(PPh_3)_4$. L'ordre par rapport au métal sera donc égal à un en cinétique initiale. Cet ordre est également vérifié en cinétique courante. La vitesse s'exprimera alors par la relation

$$Vo_2 = k_2' [cat][PPh_3] \quad \text{avec } k_2' = 0,124 \text{ mol.}^{-1} \text{ l.s}^{-1}.$$

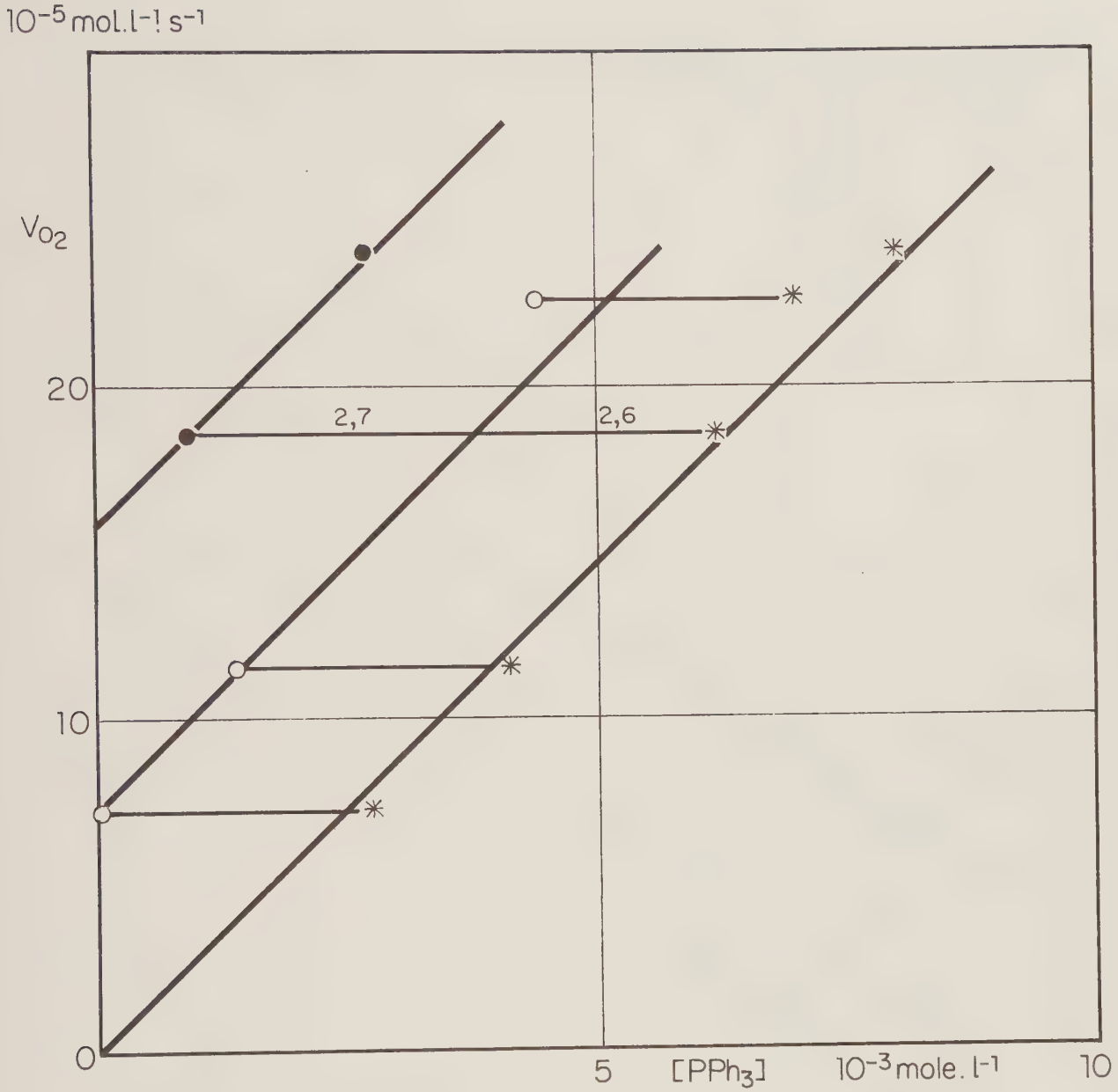


Fig. 5 . INFLUENCE DE [PPh$_3$] SUR LA VITESSE INITIALE EN PRESENCE DE Pt(PPh$_3$)$_4$

* [PPh$_3$]$_T$
o à partir de Pt(PPh$_3$)$_3$
● à partir de Pt(PPh$_3$)$_4$

$[Pt(PPh_3)'_n] = 2{,}66 \cdot 10^{-3}$ mol.l^{-1}

$P_{O_2} = 0{,}98$ Torr

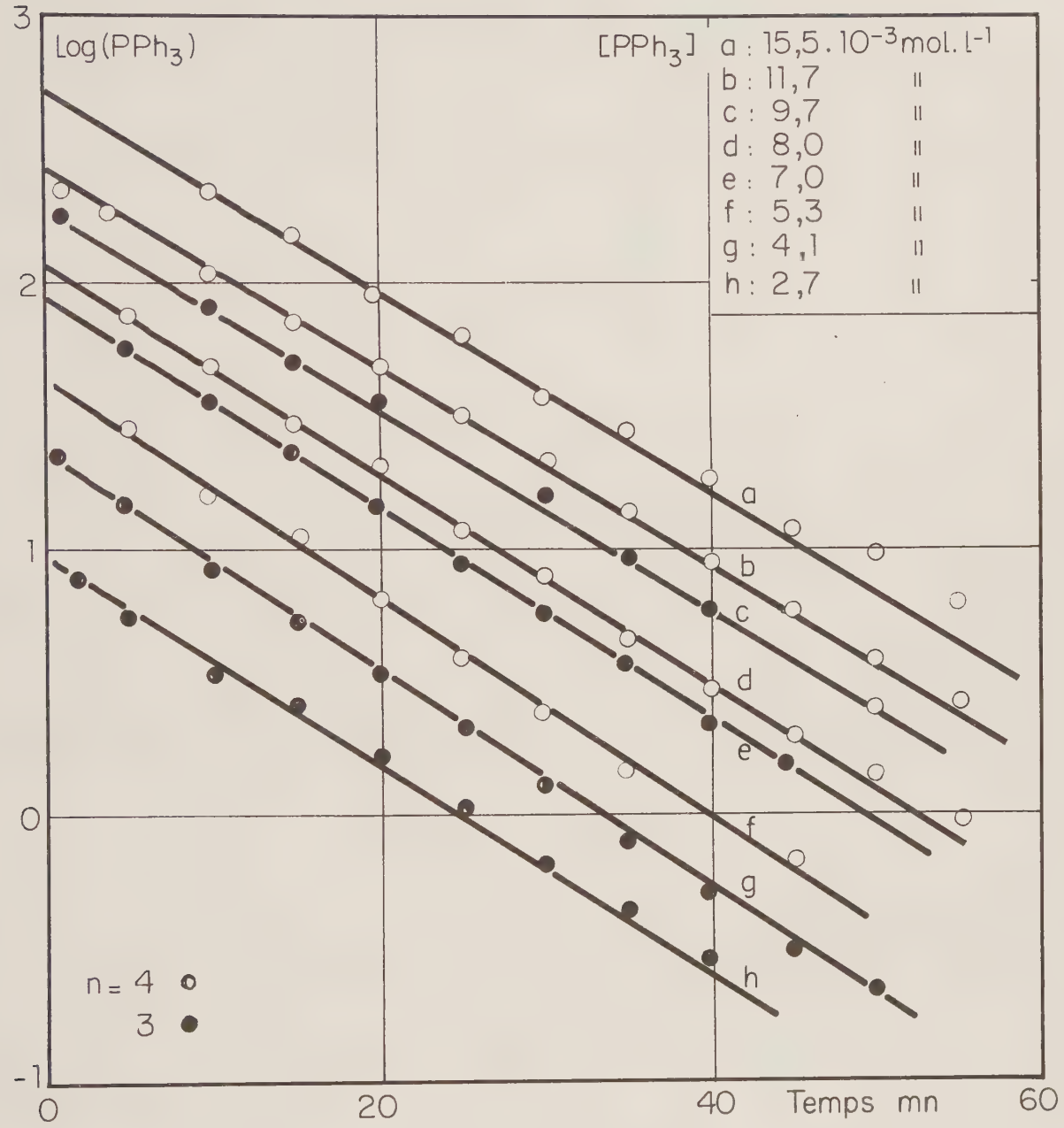


Fig. 6 . INFLUENCE DE (PPh_3) EN PRESENCE DE Pt (PPh_3)n

[Cat] = 2,66.10^{-3} mol.l^{-1} P_{O_2} = 0,98 Torr

t = 30,5 °C

TABLEAU IV

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN COMPLEXE

$[Pt(PPh_3)_4]$ $mol.l^{-1} \times 10^3$	$k'_1 . 10^4$ $s.^{-1}$
1,69	2,10
2,66	3,55
3,7	4,75
5,32	6,3

3.1.3 Influence de la pression d'oxygène

L'étude de l'influence de la pression partielle d'oxygène a été faite dans les conditions suivantes :

$t = 30°C$, $[Pt(PPh_3)_2 O_2] = 2,37\ 10^{-3}$ mol.l.$^{-1}$, $[PPh_3] = 5,76.10^{-3}$ mol.l.$^{-1}$

Si l'on reste dans un domaine de pression allant de 550 Torr à 1100 Torr, la pression partielle d'oxygène n'a pas d'influence sur la cinétique comme le montre la figure 10.

3.1.4 Influence de la température

Nous avons utilisé une concentration en $Pt(PPh_3)_4$ égale à $2,66.10^{-3}$ $mol.l^{-1}$ et comme dans l'étude précédente la phosphine provient de l'oxygénation du complexe $Pt(PPh_3)_4$ en $Pt(PPh_3)_2 O_2$. Dans l'intervalle 30 à 58°C on observe normalement la même cinétique (figure 11).

Les constantes k'_1 obtenues (tableau V) suivent la loi d'Arrhenius (figure 12).

TABLEAU V

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

T° C	$k'_1 \cdot 10^4$ s-1
30	3,55
38	5,70
48	7,65
58	12,3

L'énergie d'activation est trouvée égale à 7,7 kcal.mol^{-1}.

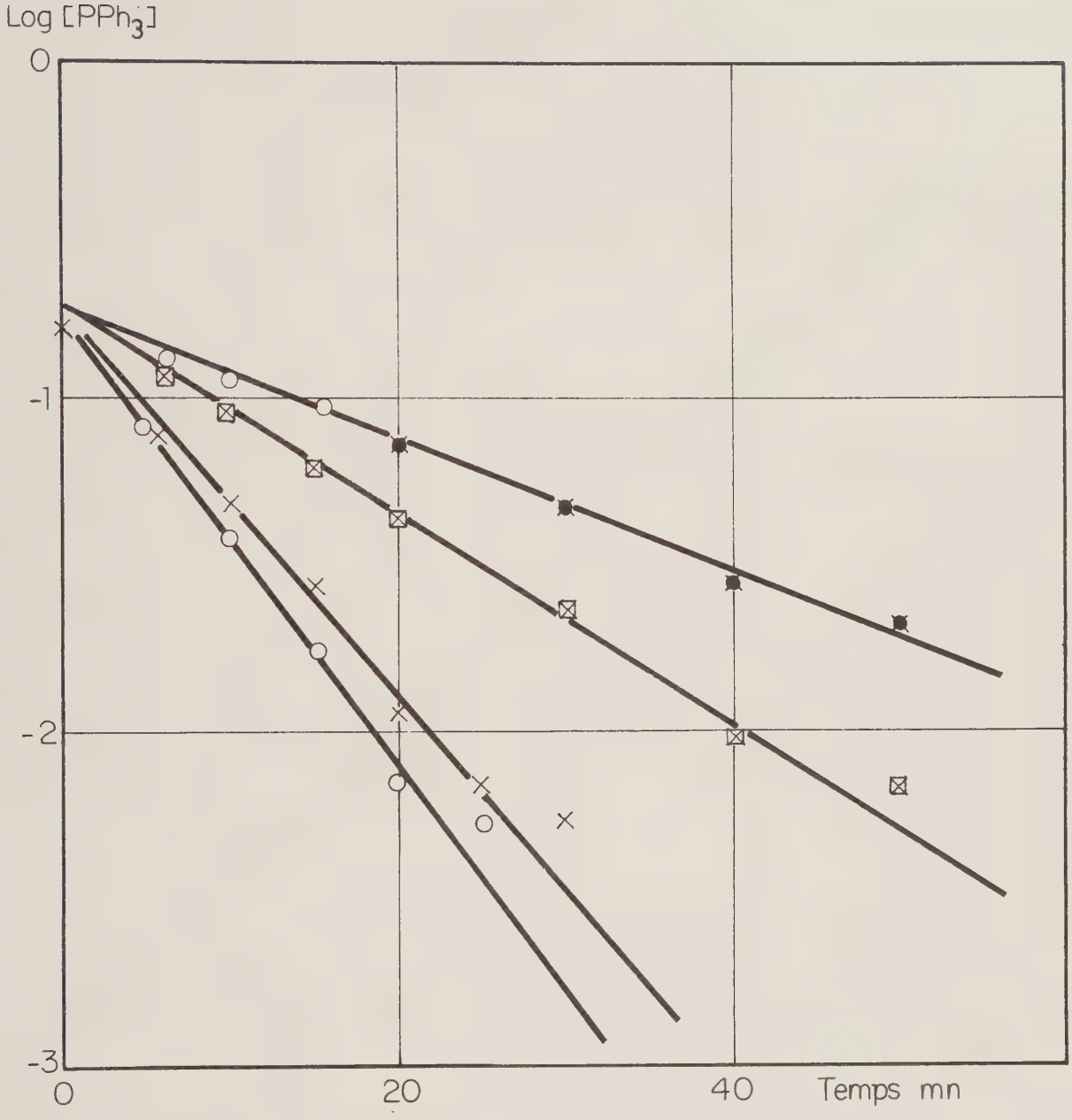


Fig. 7. INFLUENCE DE $[Pt(PPh_3)_2O_2]$

$[PPh_3] = 5,67 \quad 10^{-3}$ mole.l^{-1}

$P_{O_2} = 0,98$ Torr $\qquad t = 30°C$

$[Pt(PPh_3)_3O_2]$: o $4,84 . 10^{-3}$ mol.l^{-1}

× 3,70 "

⊠ 2,37 "

■ 1,52

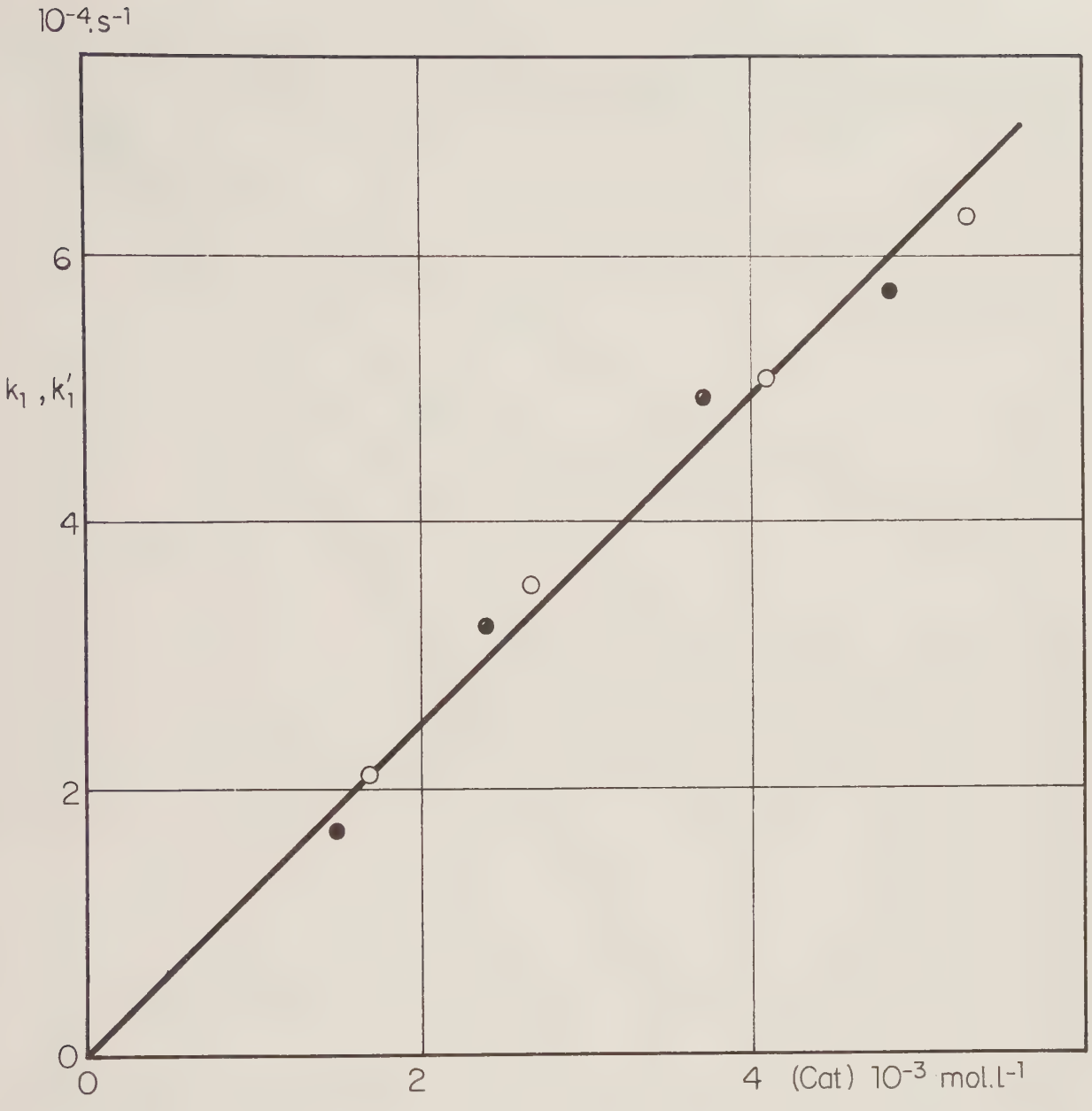


Fig.8 .INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ($Pt[PPh_3]_4$) et ($Pt[PPh_3]O_2$)

P_{O_2} = 0,98 Torr t = 30°C ● $Pt(PPh_3)_4$ ○ $Pt(PPh_3)O_2$

$[PPh_3]$ = 5,76 mol.l^{-1}

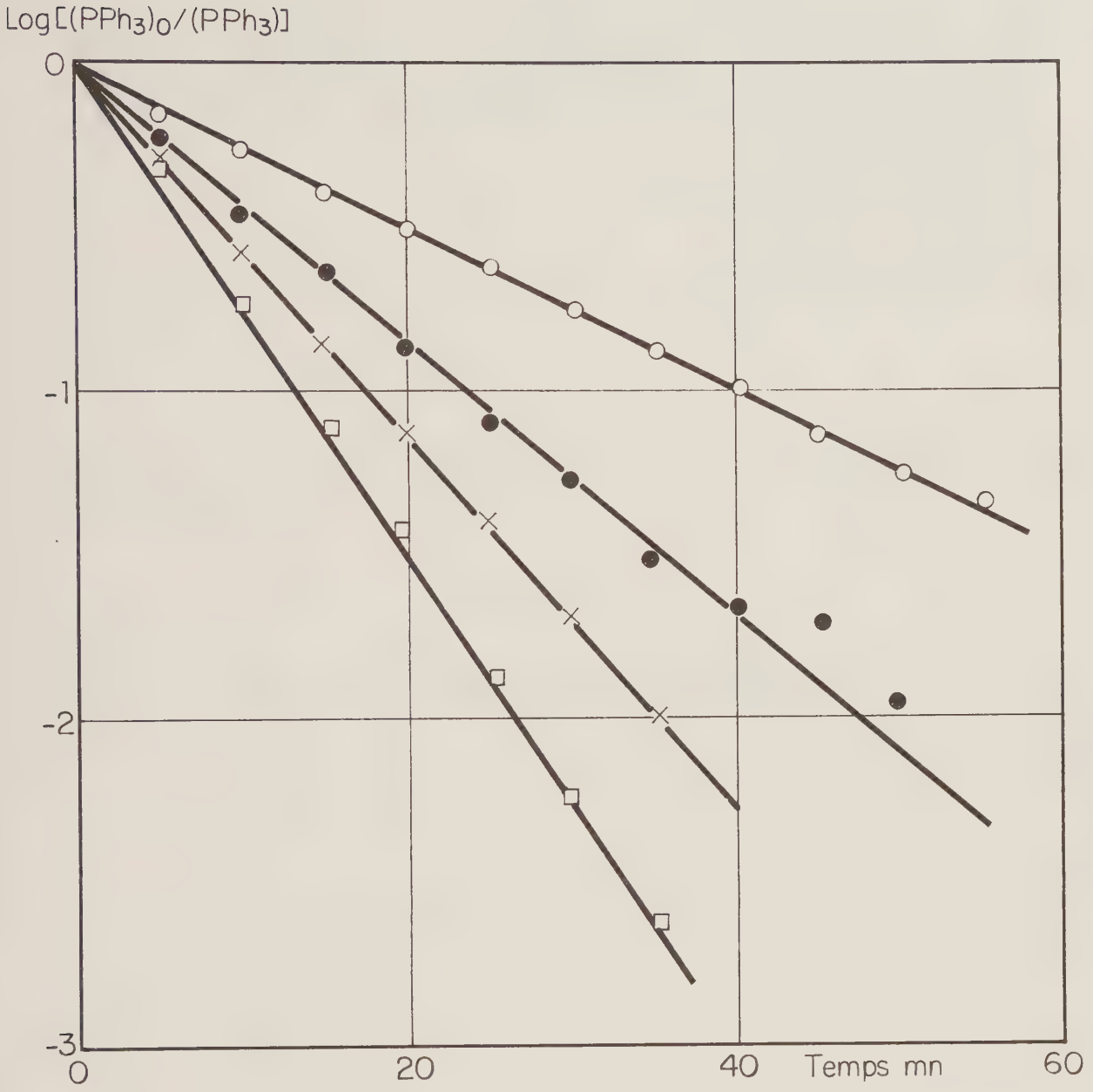


Fig. 9 . INFLUENCE DE $[Pt(PPh_3)_4]_0$

$t = 30°C$ $Po_2 = 0,98$ Torr

$[Pt(PPh_3)_4]_0$: o $1,69 . 10^{-3}$ mol. l^{-1}

● 2,66 "

× 4,08 "

□ 5,3 "

3.2 Etude cinétique de la réaction catalytique

Dans l'étude de la réaction catalytique, la concentration en triphénylphosphine n'est que peu perturbée par la phosphine libérée lors de l'oxygénation du complexe Pt $(PPh_3)_4$ en Pt $(PPh_3)_2$ O_2. Les avancements seront donc relatifs à la quantité initiale de phosphine introduite en tant que telle dans le milieu réactionnel.

3.2.1 Influence de la concentration en catalyseur

L'étude de l'influence de la concentration en catalyseur a été réalisée à 55°C, sous une pression partielle d'oxygène de 742 Torr. La concentration initiale en phosphine était de 0,19 mol.l.$^{-1}$.

a) Cinétique initiale

Les vitesses initiales d'absorption d'oxygène que nous avons obtenues pour différentes concentrations en catalyseur figurent dans le tableau VI.

TABLEAU VI

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CATALYSEUR

$[Pt(PPh_3)_4]$	Vo_2 10^3 mol.l.$^{-1}$ s^{-1}.
0,78	1,5
1,6	3,2
2,3	4,9
3,4	5,9
6,4	10,8

La figure 13 montre que les vitesses sont proportionnelles aux concentrations en catalyseur. La réaction est donc d'ordre un par rapport au catalyseur en cinétique initiale.

b) Cinétique courante

Pour vérifier que l'ordre un se maintient en cinétique courante, nous supposerons qu'il reste effectivement égal à un et nous raménerons chaque courbe expérimentale oxygène consommé-temps à une même concentration en catalyseur, soit 2,3 $.10^{-3}$ mol.l^{-1}. Ce traitement revient à dilater les courbes suivant l'axe des temps. En effet, considérons deux expériences qui diffèrent par leurs concentrations en catalyseur $[cat]_1$ et $[cat]_2$ (figure 14). Un même avancement correspond aux temps t_1 et t_2 et à la même quantité d'oxygène absorbée Q_{o2} - L'ordre un par rapport au catalyseur se traduit par l'équation

$$\frac{d\ Q_{o2}}{dt} = f\ (Q_{o2})\ [cat]$$

L'intégration de cette expression de 0 à Q_{o2} pour les expériences 1 et 2 conduit à la relation

$$\frac{t_1}{[cat]_1} = \frac{t_2}{[cat]_2} = \int_0^{Q_{o2}} \frac{d\ Q_{o2}}{f\ (Q_{o2})}$$

Nous voyons donc, que pour un même avancement les temps t_1 et t_2 sont liés entre eux et qu'il est possible de faire coïncider les deux courbes si l'échelle des temps est corrigée par le facteur $\frac{[cat]_1}{[cat]_2}$ pour la courbe 2. La figure 14 montre que les courbes expérimentales modifiées de cette manière se superposent. L'ordre un par rapport au catalyseur se conserve donc en cinétique courante.

3.2.2 Influence de la concentration en phosphine

L'étude de l'influence de la concentration en phosphine a été faite à 30,4°C sous une pression partielle d'oxygène de 740 mm. La concentration en catalyseur était de 2,68 $.10^{-3}$ mol. $l.^{-1}$ de $Pt\ (PPh_3)_4$. Les vitesses initiales obtenues en fonction de différentes concentrations en phosphine sont données dans le tableau VII.

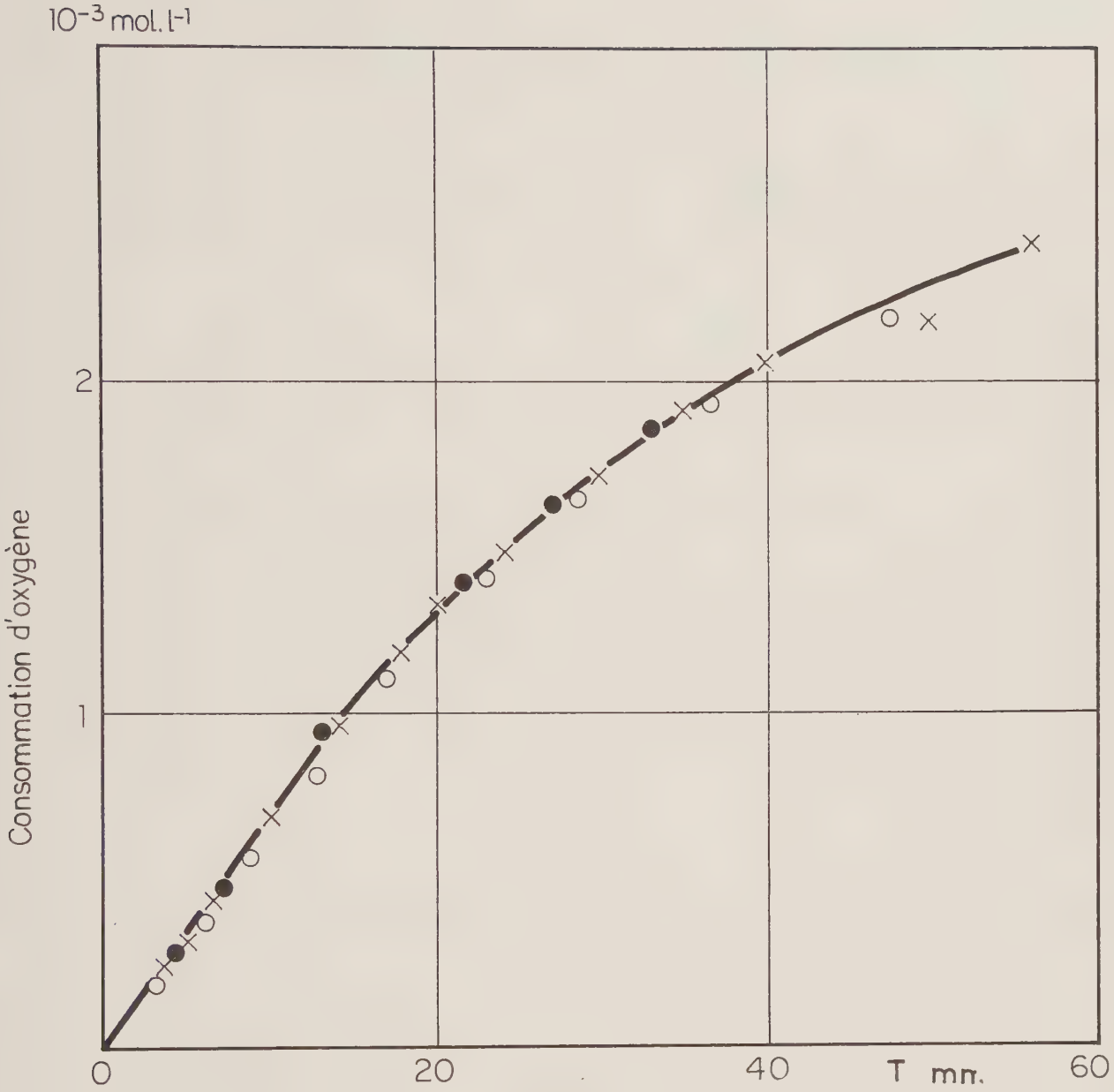


Fig.10. INFLUENCE DE LA PRESSION D'OXYGENE

T = 30°C $[PPh_3] = 5,76.10^{-3}$ mol. l^{-1}

$[Pt(PPh_3)_2O_2] = 2,37.10^{-3}$ mol. l^{-1}

● 1,45 Torr × 0,98 Torr ○ 0,72 Torr

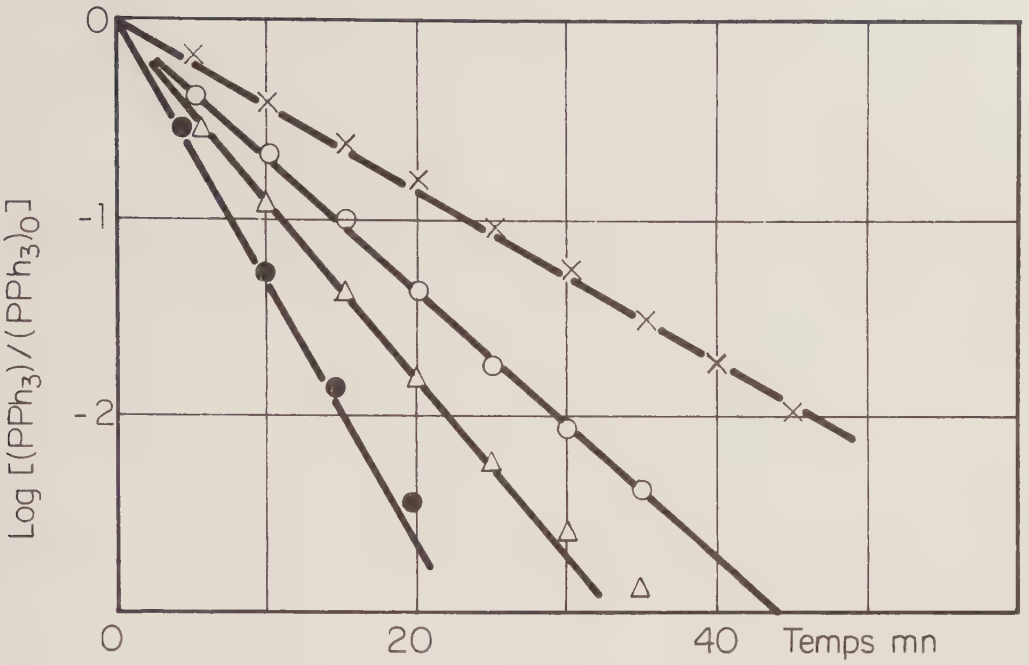


Fig.11 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

P_{O_2} = 0 98 Torr

$[Cat]_c = 2{,}66.10^{-3}$. mol. l^{-1}

$[PPh_3] = 206.10^{-3}$ mol. l^{-1}

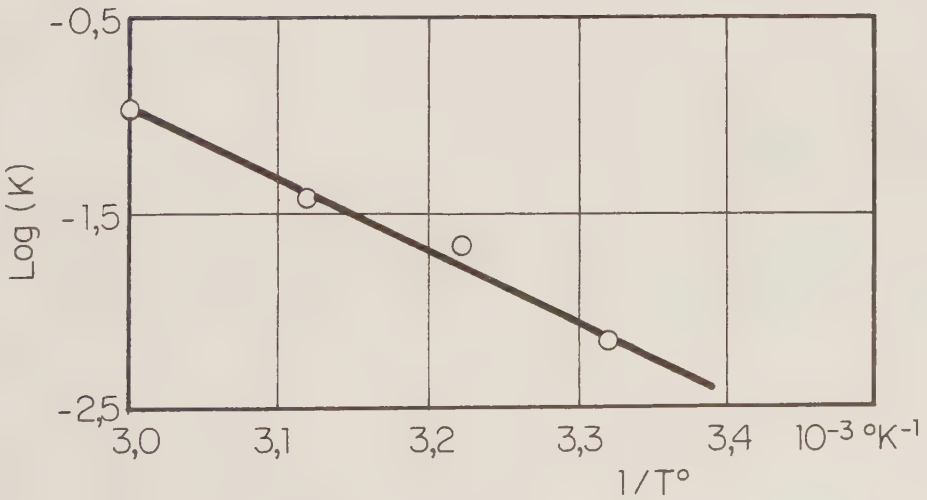


Fig.12 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.

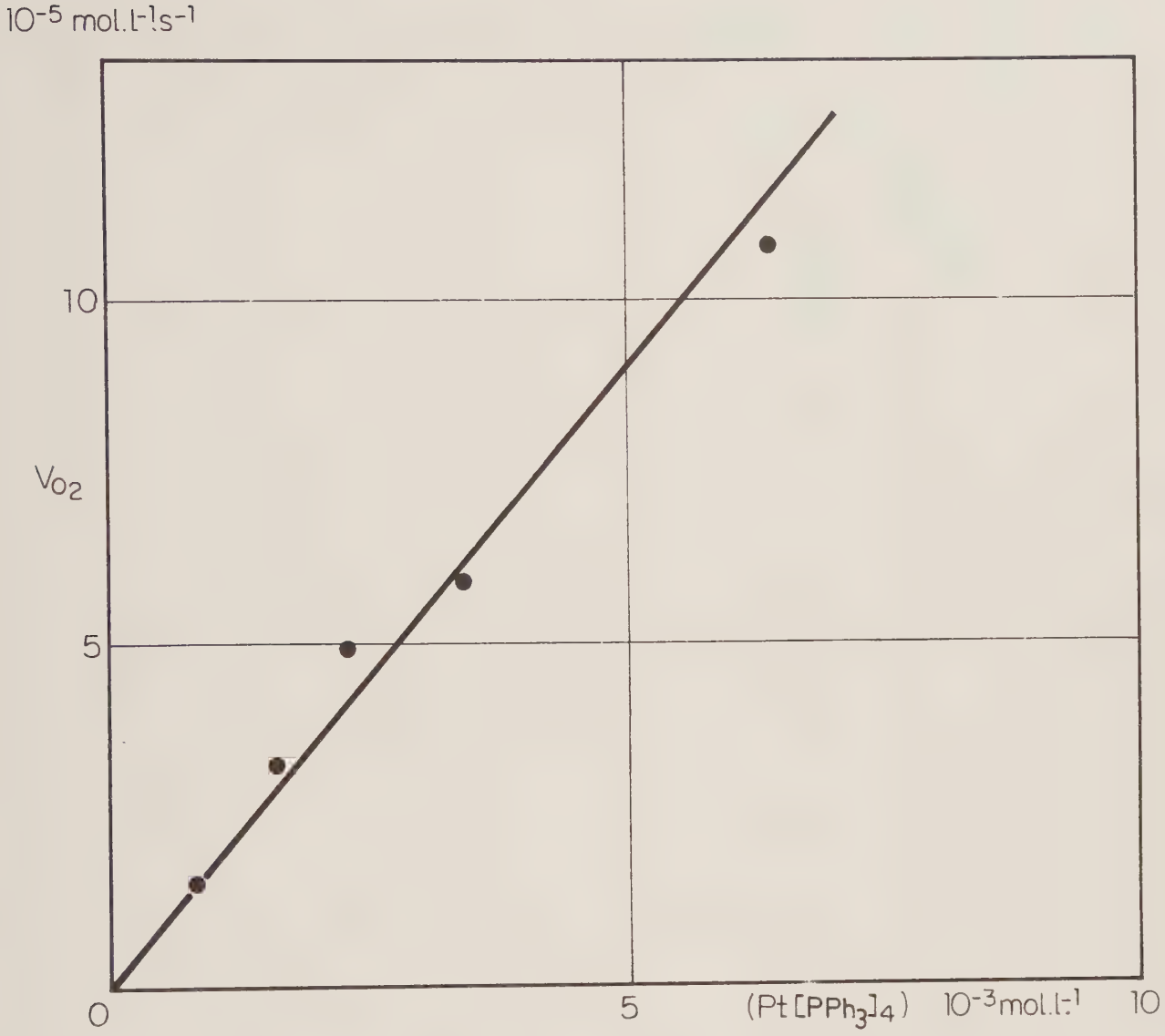


Fig.13 . INFLUENCE DE [Pt(PPh$_3$)$_4$] SUR LES VITESSES INITIALES
(PPh$_3$) = 92 . 10^{-3}mol . l^{-1} P_{O_2}= 0,98 Torr t = 55°C

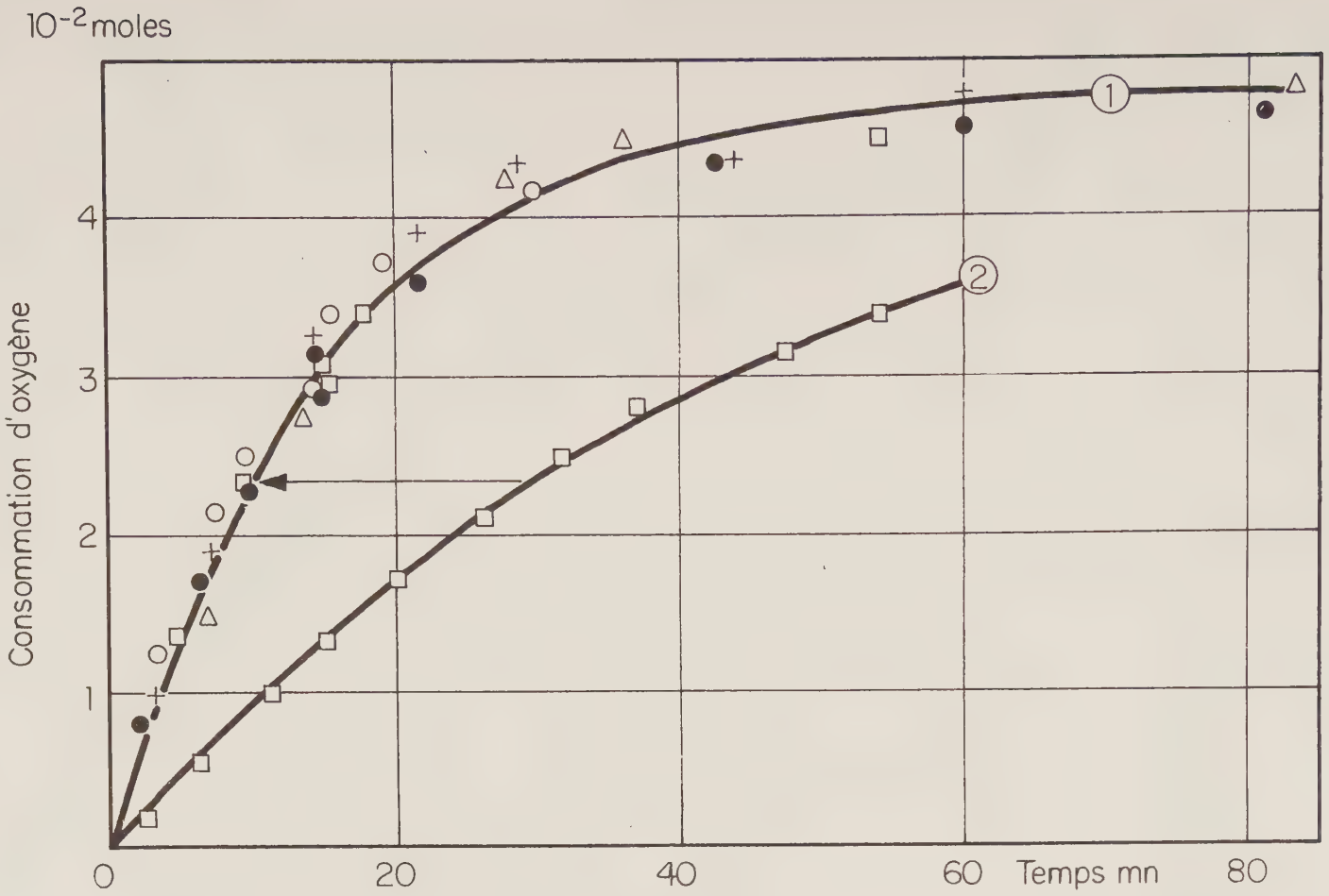


Fig.14. ORDRE COURANT PAR RAPPORT AU CATALYSEUR $Pt(PPh_3)_4$

$[PPh_3] = 92.10^{-3}$ mol.l^{-1} $P_{O_2} = 0{,}98$ Torr t = 55°C

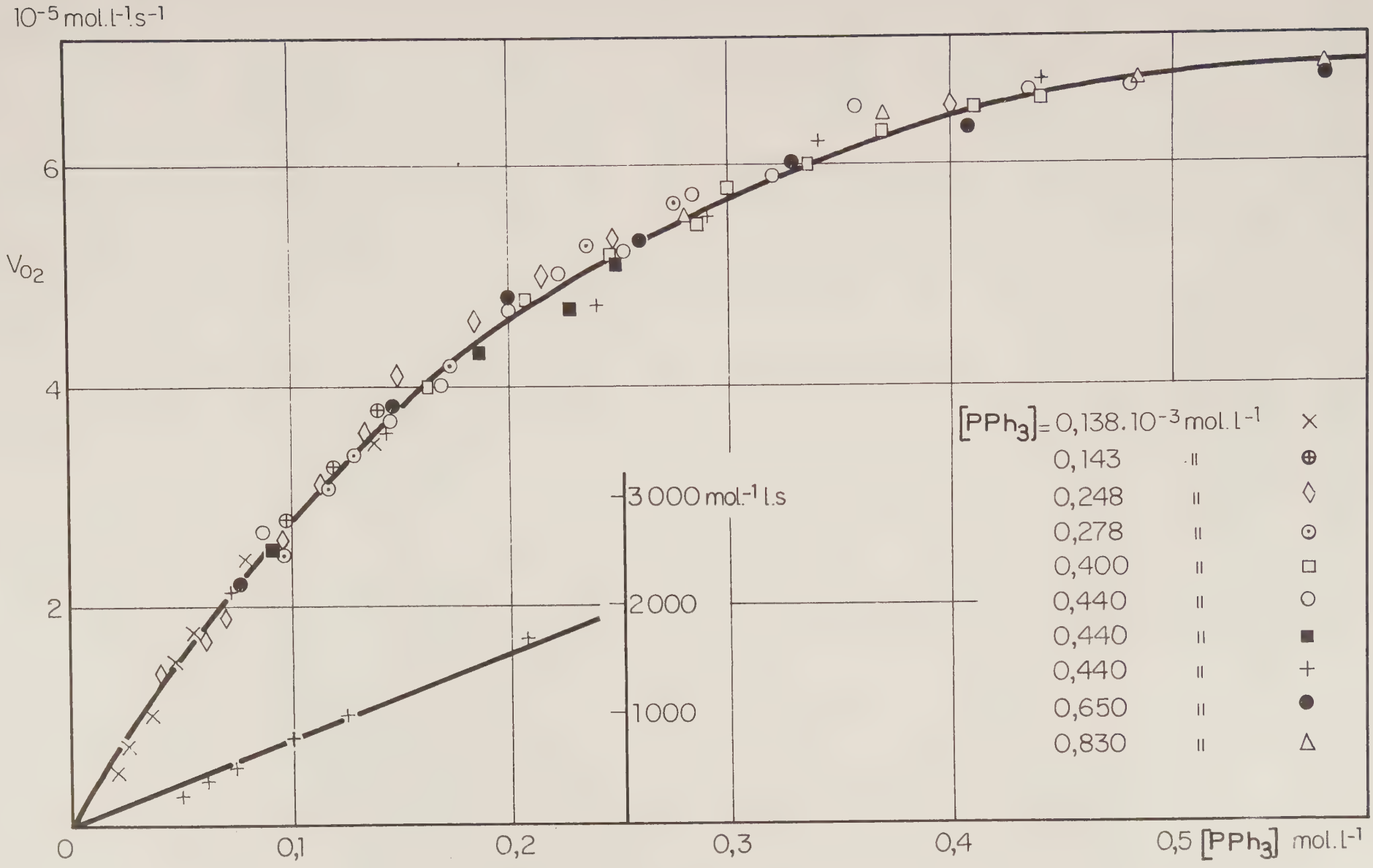


Fig.15. INFLUENCE DE PPh_3

P_{O_2} = 0,98 Torr t = 30°C [$Pt(PPh_3)_4$] = 268.10⁻³ mol.l⁻¹

TABLEAU VII

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN PHOSPHINE

SUR LES VITESSES INITIALES

$[PPh_3]$ mol.l.$^{-1}$	Vi x 10^5 mol.l^{-1}s^{-1}	1/Vi x 10^{-4} mol^{-1}l.s.	$1/[PPh_3]$ mol. l^{-1}
0,83	7,1	1,40	1,2
0,65	7,1	1,40	1,53
0,44	6,6	1,51	2,25
0,28	5,7	1,75	3,6
0,245	5,3	1,87	4,1
0,143	3,8	2,63	7,0
0,125	3,3	3,0	8,0

Nous voyons que les vitesses n'augmentent pas linéairement en fonction des concentrations en triphénylphosphine, mais semblent tendre vers une limite pour les plus fortes concentrations (figure 15). L'examen des vitesses courantes montre que les courbes vitesse d'absorption d'oxygène en fonction de la concentration en phosphine se superposent à celles obtenues pour les vitesses initiales (figure 15). Les vitesses d'absorption sont donc indépendantes de l'avancement de la réaction et sont fonction de la seule concentration en phosphine pour une pression d'oxygène et une concentration en catalyseur données. Ceci indique que la cinétique de la réaction n'est pas perturbée par l'apparition de l'oxyde de triphénylphosphine et que l'activité du catalyseur ne dépend pas de l'avancement. Ces résultats sont confirmés en faisant varier la dilution pour des quantités de catalyseur et de phosphine fixes. Les vitesses ramenées à une même concentration en catalyseurs sont identiques à celles trouvées précédemment (figure 15).

La figure 16 permet de constater que la courbe représentant les inverses des vitesses initiales et des vitesses courantes en fonction des inverses des concentrations en phosphine tend vers une droite. L'écart $\delta\left(\frac{1}{Vo_2}\right)$ entre cette droite et la courbe expérimentale est sensiblement proportionnel à la concentration en phosphine comme l'indique la figure 15. La vitesse d'absorption d'oxygène peut donc s'exprimer par la relation :

$$1/Vo_2 = a/[PPh_3] + b[PPh_3] + C$$

Les coefficients a, b et c déterminés graphiquement sont trouvés égaux :

$$a = 2{,}83.10^{-3}\ s.$$
$$b = 0{,}38.10^{4}\ mol.^{-2}\ l.^{2}\ s.$$
$$c = 0{,}68.10^{4}\ mol.^{-1}\ l.\ s.$$

L'allure du phénomène est confirmée par une étude effectuée à 49°C dans le benzène comme solvant. La concentration en catalyseur était de $1{,}6.10^{-3}$ mol.l^{-1}. Les vitesses obtenues en fonction de diverses concentrations en phosphine figurent dans le tableau ci-dessous

TABLEAU VIII

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN PHOSPHINE

$[PPh_3]$ mol. l^{-1}	Vi x 10^5 mol.l^{-1} s^{-1}
0,023	1
0,048	2,1
0,092	3,2
0,116	3,7
0,147	4,4
0,442	5,0

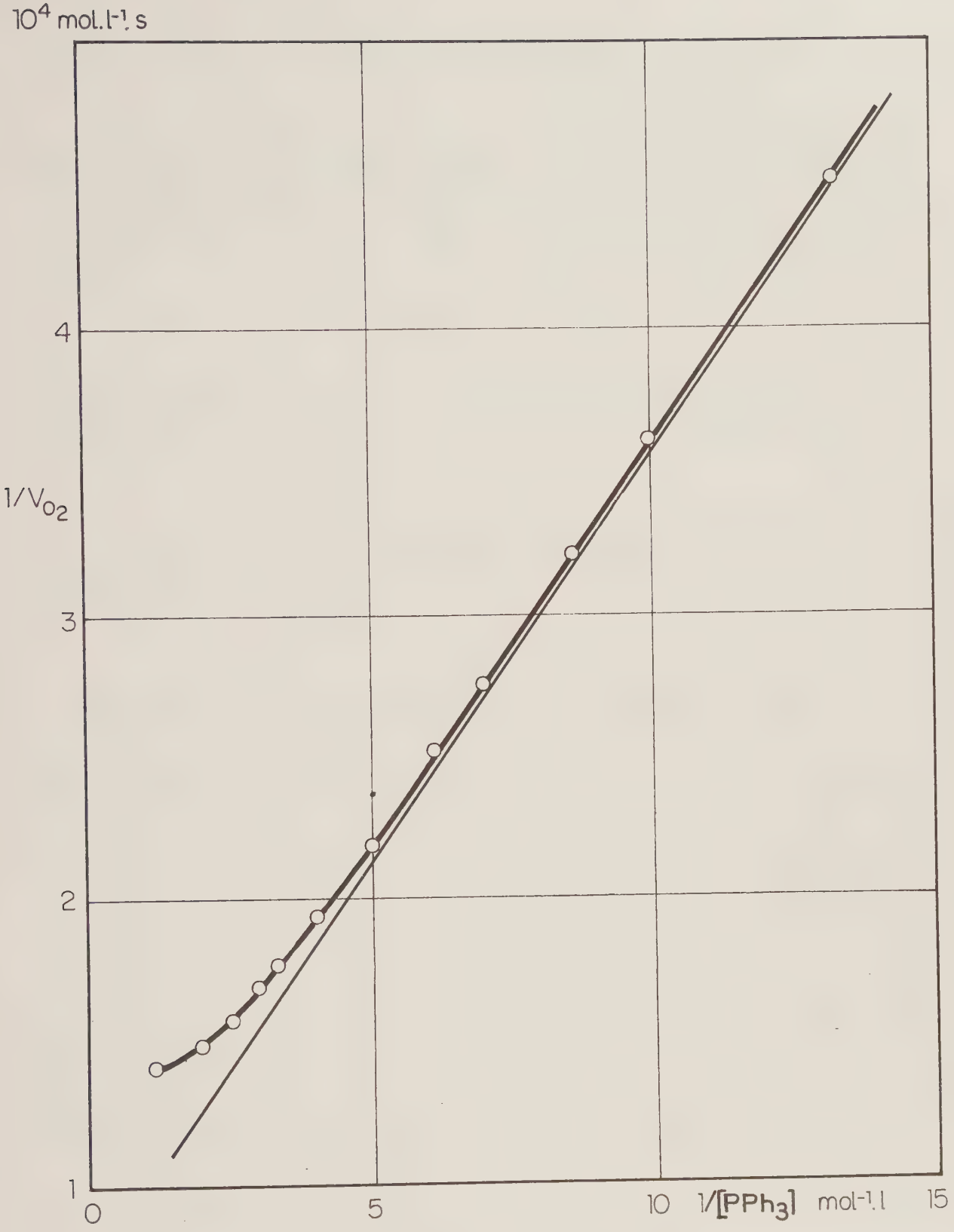


Fig.16 . INFLUENCE DE $[PPh_3]$

P_{O_2} = 0,98 Torr t = 30°C

$[Pt(PPh_3)_4] = 2{,}68 \cdot 10^{-3}$ mol.l^{-1}

3.2.3. Influence de la concentration en oxyde de phosphine

Nous avons vu que l'exploitation mathématique des résultats expérimentaux du paragraphe précédent conduisait à penser que l'oxyde de triphénylphosphine ne devait pas avoir d'influence sur la cinétique d'oxydation. Ce résultat est confirmé directement par le fait que l'addition d'un large excès d'oxyde de phosphine ($[PPh_3O]/[cat.] > 30$ n'apporte aucune modification aux courbes d'absorption d'oxygène.

3.2.4. Influence de la pression d'oxygène

L'influence de la pression d'oxygène a été étudiée dans le chlorobenzène à 30,5°C, les concentrations en phosphine et en catalyseur étaient respectivement de 0,44 $mol.l^{-1}$ et $2,68.10^{-3}$ $mol.l.^{-1}$

a) Cinétique initiale

Lorsque la pression partielle d'oxygène croît les vitesses initiales n'augmentent pas linéairement en fonction de celle-ci (tableau IX)

TABLEAU IX

INFLUENCE DE LA PRESSION D'OXYGENE SUR LES VITESSES INITIALES

P_{O2} Torr	$Vi \times 10^5$ $mol.l^{-1}\ S^{-1}$	$1/P_{O2} \times 10^4$ $Torr^{-1}$	$1/V \times 10^{-4}$ $mol.^{-1}l.s.$
1140	8,2	8,7	1,23
740	6,7	13,5	1,48
476	5,3	21	1,87
371	4,3	27	2,32
166	2,4	59,5	4,11

La figure 17 montre que l'inverse de la vitesse initiale augmente linéairement en fonction de l'inverse de la pression d'oxygène. Les vitesses initiales obéissent donc à la loi $1/V_{O2} = \frac{\alpha}{P_{O2}} + \beta$

Nous admettrons que les concentrations en oxygène dans le milieu réactionnel sont proportionnelles aux pressions partielles d'oxygène. L'expression devient alors :

$$\frac{1}{V_{O_2}} = \frac{d}{[O_2]} + e$$

Sous une pression partielle de 760 Torr la concentration en oxygène a été trouvée égale à $8,1.10^{-3}$ mol.l^{-1} dans le chlorobenzène (annexe 1.) Les coefficients d et e déterminés graphiquement ont les valeurs suivantes :

d = 6,2 s.

e = 0,73 -10^{4} mol.$^{-1}$ l.s. avec $[PPh_3] = 0,44$ mol.l.$^{-1}$

et $[cat] = 2,68.10^{-3}$ mol.l.$^{-1}$

b) Cinétique courante

Nous avons par ailleurs déterminé les vitesses d'absorption pour des avancements identiques, c'est-à-dire pour des concentrations en phosphine égales. Les valeurs obtenues pour différentes pressions partielles d'oxygène figurent dans le tableau X.

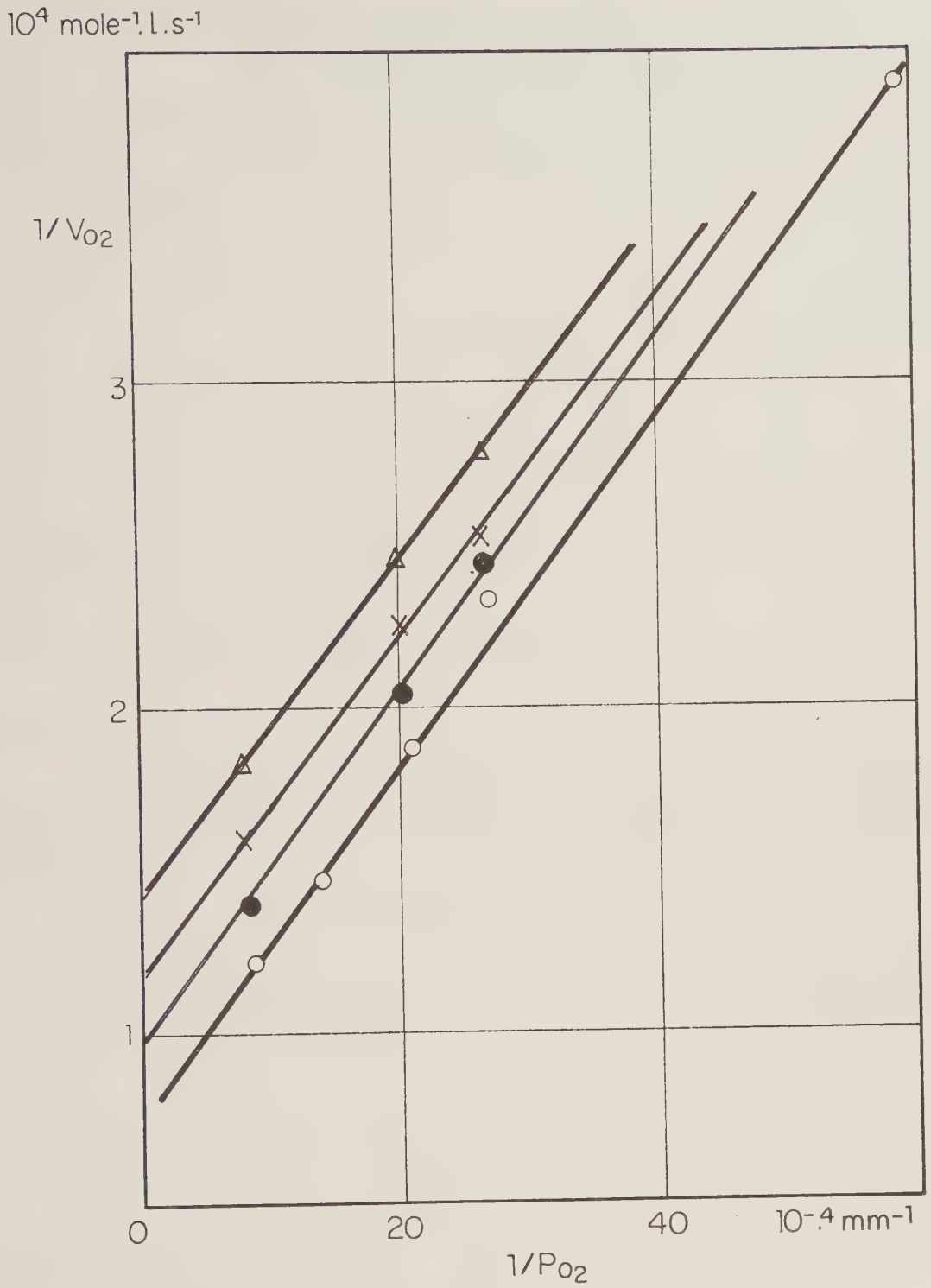


Fig. 17. INFLUENCE DE LA PRESSION D'OXYGENE

[Cat] = 2,68 . 10^{-3} mol . l^{-1}

[PPh_3] = 0,44 mol . l^{-1} t = 30°C

TABLEAU X

INFLUENCE DE LA PRESSION D'OXYGENE ET DE L'AVANCEMENT SUR LA VITESSE D'ABSORPTION D'OXYGENE

$[PPh_3]$ mol.l^{-1} / Po_2 Torr	0,44	0,34	0,29	0,24	
1140	8,2	7,3	6,3	5,5	
476	5,3	4,9	4,5	4,1	$Vo_2 \times 10^5$
371	4,3	4,1	4,0	3,6	mol.l^{-1}s^{-1}
166	2,4	2,2	2,0	2,0	
	0,73	0,94	1,18	1,40	e mol^{-1}l.s.

La figure 17 permet de constater que la loi précédente est vérifiée en cinétique courante pour un même avancement. Le tableau X donne les valeurs de d et e en fonction des concentrations en phosphine.

3.2.5 Expression cinétique expérimentale

L'ensemble des expressions régissant les vitesses d'absorption d'oxygène sont donc :

$$Vo_2 = k_1'' [cat]$$

$$1/Vo_2 = a/[PPh_3] + b[PPh_3] + c$$

$$1/Vo_2 = d/[O_2] + e$$

a, b, c sont fonction de la concentration en oxygène.

d et e sont fonction de la concentration en phosphine.

Il résulte du tableau précédent que le coefficient e décroit quand la concentration en phosphine augmente. La courbe représentant e en fonction de l'inverse de la concentration en réactif est sensiblement une droite (figure 18). Le facteur e est donc de la forme $e = \lambda/[PPh_3]$. La pente d reste sensiblement constante lorsque la concentration en phosphine augmente, il en sera de même pour $d/[O_2]$ a pression constante. La deuxième équation cinétique impose pour $d/[O_2]$ comme forme la plus générale $d/[O_2] = \mu/[PPh_3] + b[PPh_3] + p$. Comme $d/[O_2]$ ne semble pas être proportionnel à la concentration en phosphine ni infini pour une concentration nulle, $d/[O_2]$ peut être identifié à $b[PPh_3] + c$ et e à $a/[PPh_3]$. Ceci se traduit par :

$$\frac{d}{[O_2]} = b\,[PPh_3] + c$$

Cette égalité étant vraie quels que soient $[O_2]$ et $[PPh_3]$ $d/[O_2]$ peut se mettre sous la forme $\frac{d}{[O_2]} = \frac{\alpha[PPh_3]}{[O_2]} + \frac{\beta}{[O_2]}$

L'équation générale sera donc :

$$\frac{1}{V_{O2}} = \frac{1}{[cat]} \times \frac{\alpha[PPh_3]}{[O_2]} + \frac{\beta}{[O_2]} + \frac{\gamma}{[PPh_3]}$$

Les valeurs expérimentales de a, b et c permettent de trouver

$\alpha = 8{,}17.10^{-2}$ s. ; $\beta = 0{,}147$ mol.l^{-1} s. ; $\gamma = 7{,}69$ mol.l^{-1} s.

Les valeurs expérimentales de e conduisent à $\gamma = 8{,}33$ mol.l^{-1} s.

Cette équation de vitesse permet de calculer la vitesse d'absorption à différents avancements pour des pressions différentes. Le tableau XI permet de constater qu'il y a accord entre les valeurs calculées et expérimentales. Ceci permet de confirmer la validité de cette relation pour diverses concentrations en phosphine et oxygène.

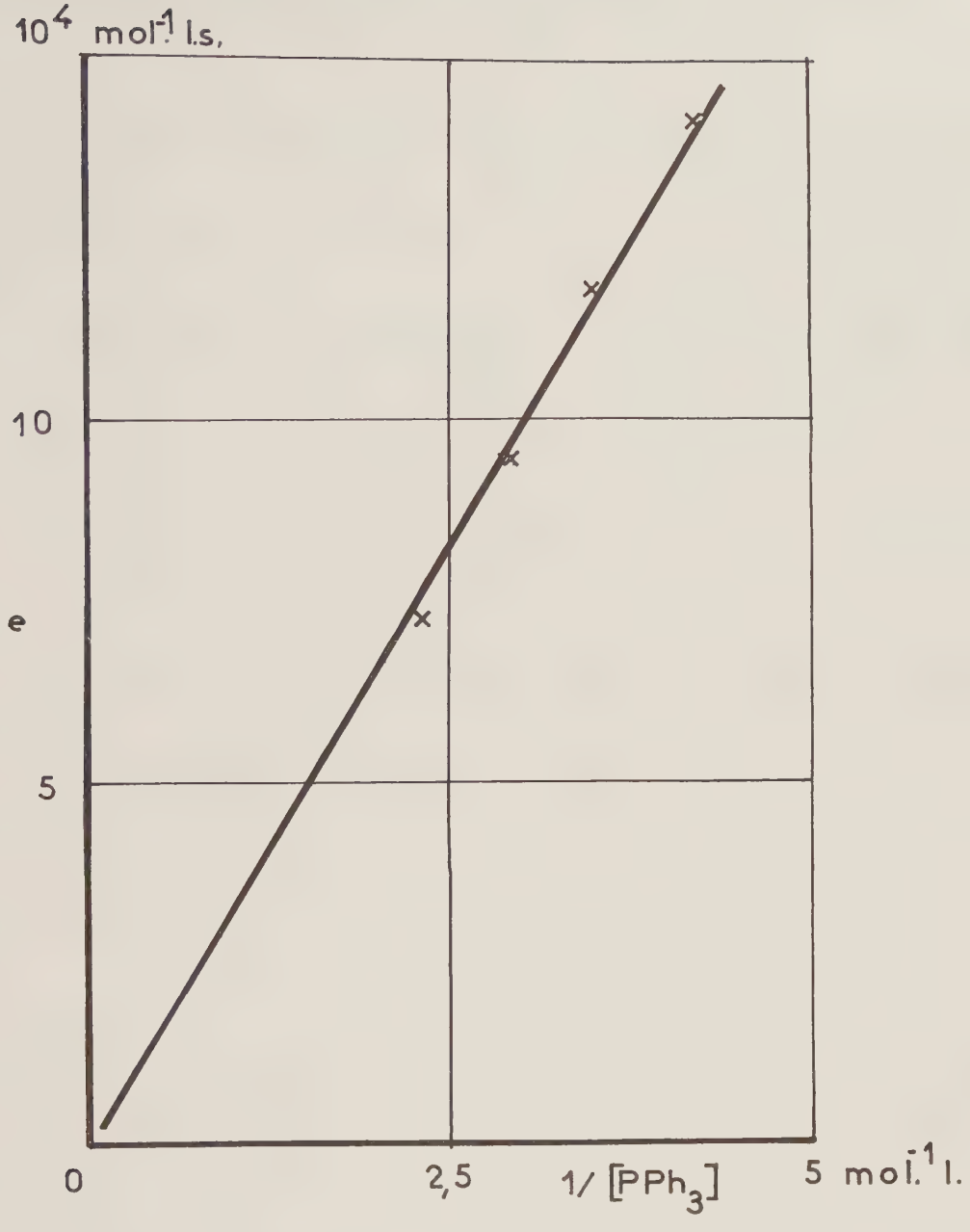


Fig.18 EQUATION CINETIQUE

TABLEAU XI

COMPARAISON ENTRE LES VITESSES EXPERIMENTALES ET CALCULEES

$[PPh_3]$ mol.l^{-1} / Po_2 Torr	0,44		0,34		0,29		0,19		
1140	8,2	8,2*	7,3	7,15*	5,5	5,80*	4,7	4,90*	
476	5,3	5,15	4,9	4,81	4,1	4,24	3,8	3,76	$Vo_2 \times 10^5$
371	4,3	4,2	4,1	4,07	3,6	3,68			moll.$^{-1}$s^{-1}
166	2,4	2,3	2,3	2,37					

* vitesses calculées

4. DISCUSSION

L'allure du phénomène d'oxydation d'une solution de $Pt\ (PPh_3)_4$ laisse présager la présence de deux réactions correspondant chacune à une des étapes de l'absorption d'oxygène. L'oxygénation rapide du complexe en $Pt\ (PPh_3)_2\ O_2$ serait suivie d'une oxydation de la triphénylphosphine par ce composé, le complexe oxygéné étant régénéré par l'oxygène. La réaction du complexe peroxo et de la phosphine limiterait alors l'absorption au point de vue cinétique. La première partie de l'étude cinétique consacrée aux rapports $[PPh_3]/[Pt]$ faibles montre que pour les deux complexes $Pt\ (PPh_3)_4$ et $Pt\ (PPh_3)_2\ O_2$ les absorptions d'oxygène sont régies par les mêmes lois.

$$Vo_2 = k_2[PPh_3]\ [Pt] \quad \text{avec } k_2 = 0{,}125 \text{ mol.}^{-1}\text{ l.s.}^{-1}$$

Les ordres un par rapport à la phosphine et zéro par rapport à l'oxygène, ainsi que l'égalité des constantes k_2 et k_2' confirment ces hypothèses.

Quand la concentration en réactif augmente, la réaction tend vers un régime pour lequel la cinétique devient indépendante de la concentration en phosphine. Tout se passe comme si l'augmentation de la concentration en phosphine rendait la réaction de réoxydation du complexe limitative de la vitesse d'absorption d'oxygène. Ceci est en accord avec le schéma réactionnel simplifié proposé par Wilke (13)

$$Pt\ (PPh_3)_4 + O_2 \xrightarrow{k_1} Pt\ (PPh_3)_2\ O_2 + 2(PPh_3)$$

$$Pt\ (PPh_3)_2O_2 + 4\ PPh_3 \xrightarrow{k_2} Pt\ (PPh_3)_4 + 2\ PPh_3O$$

En régime catalytique, on peut admettre que l'espèce $Pt\ (PPh_3)_2\ O_2$ reste en concentration stationnaire. Ceci se traduit par la relation :

$$k_1[O_2]\ [Pt\ (PPh_3)_4] = k_2[(Pt\ (PPh_3)_2\ O_2]\ [PPh_3]$$

Le bilan en platine conduit à l'expression

$$[cat] = [Pt\ (PPh_3)_4] + [Pt\ (PPh_3)_2\ O_2]$$

Ces deux relations conduisent à :

$$[Pt\ (PPh_3)_4] = \frac{k_2\,[PPh_3]\,[cat]}{k_1\,[O_2] + k_2[PPh_3]}$$

La vitesse d'absorption d'oxygène s'écrit :

$$Vo_2 = k_1\,[O_2]\,[Pt\ (PPh_3)_4]$$

Nous aurons donc :

$$Vo_2 = [cat]\ \frac{k_1\,k_2\,[O_2]\,[PPh_3]}{k_1[O_2] + k_2\,[PPh_3]}$$

soit : $$\frac{1}{Vo_2} = \frac{1}{[cat]}\ \frac{1}{k_1[O_2]} + \frac{1}{k_2\,[PPh_3]} \qquad (1)$$

Cette équation est du même type que celle proposée par HALPERN et collaborateurs à la suite de travaux parallèles aux nôtres (58).

Comparons cette expression formelle à celle trouvée expérimentalement :

$$\frac{1}{Vo_2} = \frac{1}{[cat]}\ \frac{\alpha}{[PPh_3]} + \frac{\beta\,PPh_3 + a}{[O_2]}$$

Nous voyons que le facteur identifiable à la constante k_2 est fonction de la concentration en phosphine. Cette constante varie en sens inverse de la concentration en phosphine. La vitesse d'oxydation serait donc diminuée par la présence de PPh_3. Ceci est à rapprocher du fait que le complexe $Pt\ (PPh_3)_4$ se dissocie en solution. En effet, nous avons vu que l'on pouvait envisager les équilibres suivants :

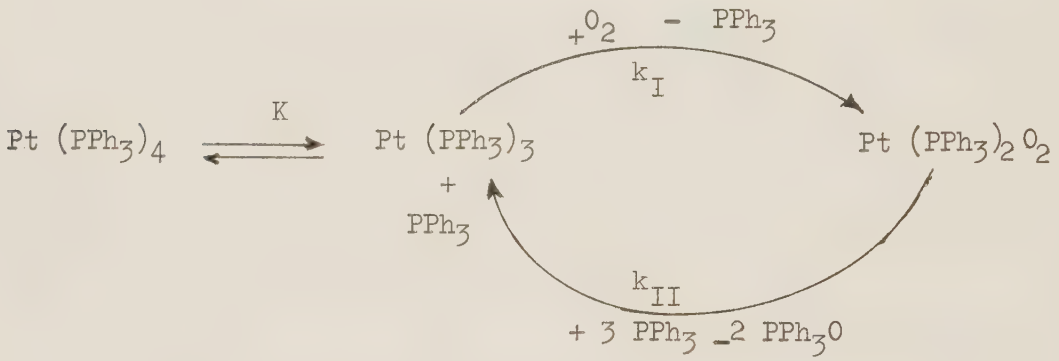
$$Pt\ (PPh_3)_4 \rightleftharpoons Pt\ (PPh_3)_3 + PPh_3$$

$$Pt\ (PPh_3)_4 \rightleftharpoons Pt\ (PPh_3)_2 + PPh_3$$

Dans le second équilibre la forme $Pt(PPh_3)_3$ est prépondérante, la constante d'équilibre étant de l'ordre de 10^{-4} mol.l^{-1} (58). Par contre, on ne dispose pas de données numériques sur le premier équilibre, mais il est légitime d'admettre qu'en présence de fortes concentrations en triphénylphosphine, les espèces tetra et tricoordinées coexistent et pourraient fixer l'oxygène.

Cependant, l'espèce $Pt(PPh_3)_4$ est coordinativement saturée et ne peut probablement pas fixer l'oxygène comme le laisse supposer le manque de réactivité de $Pt(DPE)_2$ vis à vis de l'oxygène. Ceci conduit à supposer que le complexe fixant l'oxygène est $Pt(PPh_3)_3$. Ceci rendrait compte de la diminution de vitesse observée en présence d'un fort excès de triphénylphosphine susceptible de déplacer l'équilibre vers l'espèce tétracoordinée.

Le schéma réactionnel serait alors



En régime catalytique l'espèce $Pt(PPh_3)_2\ O_2$ est supposée rester en concentration stationnaire. Ceci se traduit par

$$k_I[O_2][Pt\ (PPh_3)_3] = k_{II}[Pt\ (PPh_3)_2\ O_2]\ [PPh_3] \qquad (i)$$

La conservation de la quantité de platine se traduit par la relation :

$$[Pt\ (PPh_3)_4] + [Pt\ (PPh_3)_3] + [Pt\ (PPh_3)_2\ O_2] = [cat] \qquad (ii)$$

[cat] = concentration analytique en catalyseur

La constante d'équilibre K s'exprime par :

$$K = \frac{[Pt\ (PPh_3)_3]\ [PPh_3]}{[Pt\ (PPh_3)_4]} \qquad (iii)$$

En exprimant $[Pt\ (PPh_3)_4]$ et $[Pt\ (PPh_3)_2\ O_2]$ en fonction de $[PPh_3]$ et $[Pt\ (PPh_3)_3]$ à partir des équations (i) et (iii) l'équation (i) peut se mettre sous la forme :

$$\frac{[Pt\ (PPh_3)_3]\ [PPh_3]}{K} + [Pt\ (PPh_3)_3] + \frac{k_I}{k_{II}} \frac{[O_2]\ [Pt(PPh_3)_3]}{[PPh_3]} = [cat]$$

soit :

$$[Pt\ (PPh_3)_3] = \frac{K\ k_{II}\ [PPh_3]\ [cat]}{k_{II}\ [PPh_3]^2 + K\ k_{II}\ [PPh_3] + k_1 K [O_2]}$$

La vitesse d'absorption d'oxygène s'écrit :

$$Vo_2 = k_I\ [O_2]\ [Pt\ (PPh_3)_3]$$

L'expression de vitesse Vo_2 en fonction des diverses concentrations sera donc :

$$Vo_2 = [cat] \frac{k_I\ k_{II}\ [O_2]\ [PPh_3]}{k_I [O_2] + k_{II} [PPh_3] + \frac{k_{II}}{K} [PPh_3]^2} \qquad (2)$$

ou $$\frac{1}{Vo_2} = \frac{1}{[cat]} \left[\frac{1}{k_I [O_2]} + \frac{1}{k_{II}\ (PPh_3)} + \frac{[PPh_3]}{K k_I [O_2]} \right]$$

Les équations cinétiques sont identiques à celles trouvés expérimentalement. Les coefficients expérimentaux α, β et γ sont respectivement identifiables à :

$$\alpha = \frac{1}{K k_I} \qquad \beta = \frac{1}{k_I} \qquad \gamma = \frac{1}{k_{II}}$$

Les valeurs de K, k_I et k_{II} que l'on calcule à partir de a, b, c sont respectivement $k_I = 6,8$ mol.$^{-1}$ l.s.$^{-1}$, $k_{II} = 0,13$ mol.$^{-1}$ l.s.$^{-1}$ $K = 1,8$ mol.l.$^{-1}$; d et e conduisent à des valeurs très voisines $k_I = 6,7$ mol.$^{-1}$ l.s^{-1}, $k_{II} = 0,12$ mol $^{-1}$ l.s^{-1}.

Afin de rendre compte du bien fondé des approximations qui ont été faites lors du calcul de l'expression cinétique formelle précédente, la résolution numérique des équations différentielles régissant le système a été effectuée à l'aide d'un ordinateur (annexe 2.1). Connaissant les valeurs de K, k_I et k_{II} ce calcul permet de déterminer les concentrations des différents produits et complexes, ainsi que la consommation d'oxygène en fonction du temps. Si nous comparons les courbes d'absorption d'oxygène, nous pouvons constater que les courbes expérimentales et calculées sont en très bon accord pour les valeurs des constantes $K = 1,65$ mol.l^{-1}, $k_I = 6,45$ mol^{-1} l. s^{-1}, $k_2 = 0,14$ mol.$^{-1}$ l.s.$^{-1}$. Ces dernières valeurs sont comparables à celles trouvées précédemment. Cette intégration permet en outre de calculer les concentrations des différentes espèces catalytiques en cours de réaction. Le tableau XII indique la répartition des différents complexes pour diverses concentrations en phosphine.

TABLEAU XII

CONCENTRATIONS CALCULEES DES DIFFERENTES FORMES CATALYTIQUES*

$[PPh_3]_o$ mol.l^{-1}	$[Pt(PPh_3)_4]/[cat]$	$[Pt(PPh_3)_3]/[cat]$	$[Pt(PPh_3)_2O_2]/[cat]$
0,005	$\sim 10^{-3}$	0,02	0,98
0,010	$\sim 10^{-3}$	0,03	0,97
0,050	$\sim 10^{-3}$	0,09	0,91
0,100	0,01	0,19	0,80
0,500	0,12	0,49	0,39
1,000	0,28	0,32	0,20

*forme initiale du catalyseur $Pt(PPh_3)_4$

$Po_2 = 740$ Torr, $[cat] = 2,68.10^{-3}$ mol.l.$^{-1}$

Nous voyons que pour des concentrations en phosphine du même ordre de grandeur que les concentrations en catalyseur tout le catalyseur de trouve sensiblement sous la forme $Pt\ (PPh_3)_2\ O_2$.

Ceci parait en accord avec ce que l'on peut déduire de l'observation de la couleur des solutions. En effet, nous savons qu'en solution le complexe $Pt\ (PPh_3)_2\ O_2$ est pratiquement incolore tandis que les solutions de $Pt(TPP)_n$ (n = 2,3,4) sont jaunes. En régime catalytique la solution est jaune ce qui indique que l'espèce $Pt(PPh_3)_n$ est en concentration assez importante tandis que pour les faibles concentrations initiales en phosphine ou en fin de réaction catalytique la solution se décolore. Ces résultats corroborent l'hypothèse faite selon laquelle l'absorption d'oxygène permet de suivre la réaction de réduction du complexe oxygéné par la triphénylphosphine, cette dernière réaction lui imposant sa cinétique.

Dans l'équation de vitesse obtenue (2) si la concentration en phosphine est faible les termes en $k_{II}\ [PPh_3]$ et $k_{II}\ [PPh_3]^2$ deviennent négligeables devant le terme en $k_I\ [O_2]$. L'équation (2) peut dans ce cas s'écrire :

$$Vo_2 = k_{II}\,[cat]\,[PPh_3] \quad \text{avec} \quad k_{II} = 0{,}13\ \text{mol.l.}^{-1}\ \text{s.}^{-1}.$$

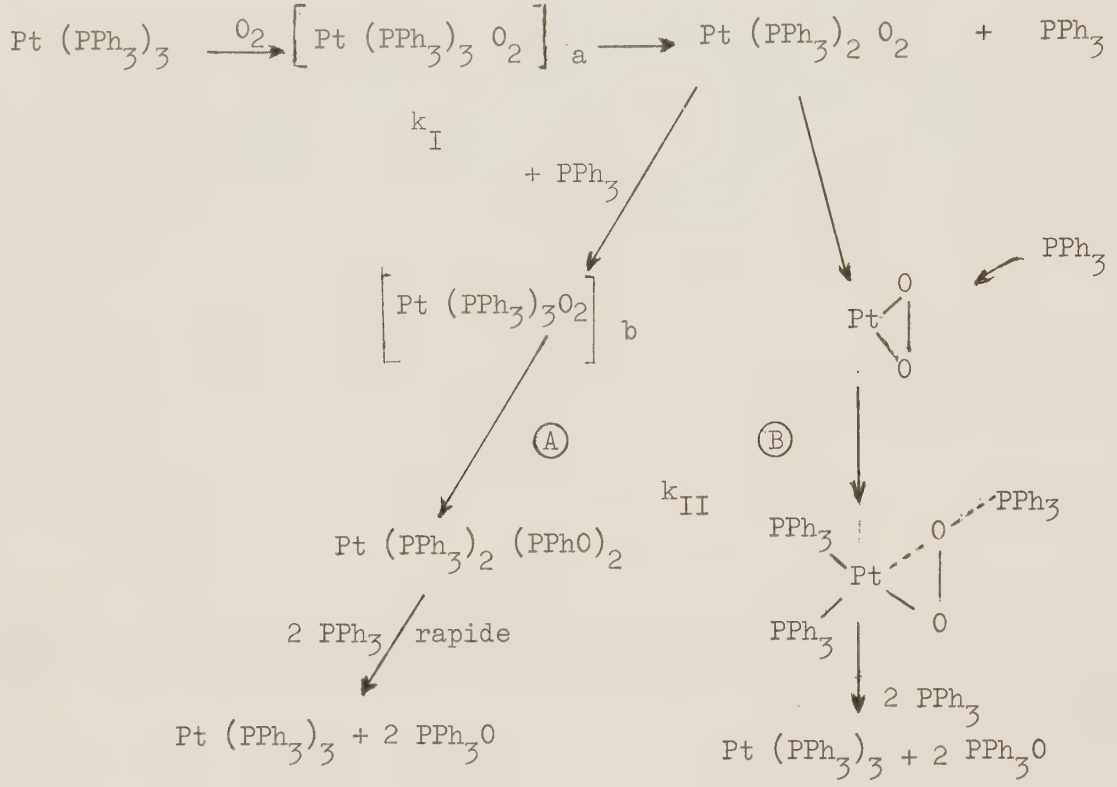
Cette valeur de k_{II} est très proche de la valeur $k_2 = 0{,}12\ \text{mol.l.}^{-1}\ \text{s.}^{-1}$ obtenue dans la première partie de l'étude cinétique. Ceci confirme la validité de l'équation cinétique générale pour tout le domaine de concentration utilisé et montre que le schéma réactionnel d'ensemble proposé est satisfaisant.

L'expression cinétique donnée par HALPERN est de la forme :

$$\frac{1}{Vo_2} = \frac{1}{[cat]}\left(\frac{1}{k_I[O_2]} + \frac{1}{k_{II}[PPh_3]}\right)$$

Elle ne tient pas compte de l'équilibre entre les espèces tetra et tricoordinées qui n'intervient pas dans le mécanisme qu'il propose. Les concentrations en phosphine utilisées par ces auteurs sont trop faibles pour mettre en évidence des effets qui dans cette gamme de concentrations sont à peine supérieurs aux limites de précision de l'expérimentation. Cela explique que les constantes obtenues dans l'étude de HALPERN et dans la nôtre soient du même ordre de grandeur. Ceci est assez bien vérifié compte tenu des conditions opératoires différentes ($k_I = 2{,}6\ \text{mol.}^{-1}\ \text{l.s}^{-1}$, $k_{II} = 0{,}15\ \text{mol.}^{-1}\ \text{l.s.}^{-1}$).

Cependant, les résultats obtenus ne donnent aucune indication sur la nature des formes intermédiaires résultant d'une part de l'attaque de l'oxygène sur Pt $(PPh_3)_3$ et d'autre part, de la réduction du complexe Pt $(PPh_3)_2$ O_2 par PPh_3. En particulier pour ce qui est de la réduction du complexe oxygèné, on peut envisager les deux mécaniques suivants : la molécule de phosphine se coordine sur le métal avant d'être oxydée (A) ou bien elle réagit directement avec le groupement O-O (B).



Certains éléments de la littérature témoignent en faveur du mécanisme (A). Dans le cas du nickel le composé Ni $(PPh_3)_2$ O_2 se décompose à l'état solide ou en solution si la température est supérieure à -35°C. Les produits de décomposition sont Ni et PPh_3O(13). Il semble donc que l'oxygène coordiné soit capable d'oxyder les phosphines coordinées au métal dans le complexe. Toujours dans le cas du nickel l'existence d'un composé du type ML_2 L (O_2) a été caractérisé par R M N pour le complexe Ni (terbutyl NC)$_2$ $(CH_3$ NC) O_2 (16).
La coordination d'une troisième molécule de substrat sur le métal en augmentant la charge du métal pourrait favoriser le transfert électronique des orbitales du métal dans les orbitales antiliantes de l'oxygéne.

Si dans le mécanisme (A) on admet que les deux espèces intermédiaires $[Pt(PPh_3)_3 O_2]$ et $[Pt(PPh_3)_3 O_2]$ sont identiques le schéma d'ensemble s'écrit :

$$Pt(PPh_3)_4 \underset{(I)}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} Pt(PPh_3)_3 + PPh_3 \xrightarrow[O_2]{k'_1} Pt(PPh_3)_3 O_2 \underset{(II)}{\overset{K'}{\rightleftharpoons}} Pt(PPh_3)_2 O_2 + PPh_3$$

$$Pt(PPh_3)_3 O_2 \xrightarrow{k'_{II}} Pt(PPh_3)(PPh_3O)_2$$

$$Pt(PPh_3)(PPh_3O)_2 \xrightarrow[\text{rapide}]{+ 2\ PPh_3} Pt(PPh_3)_3 + 2\ PPh_3O$$

La seconde étape est contrôlée thermodynamiquement par l'équilibre (II). Dans l'équilibre (II) nous pouvons supposer qu'un excès de phosphine ne modifiera que très peu la concentration en $Pt(PPh_3 O_2)$ qui est prépondérante. Nous aurons alors $[Pt(PPh_3)_3 O_2]$ qui sera proportionnel à $[Pt(PPh_3)_2 O_2]$ et l'expression de vitesse deviendra :

$$Vo_2 = [cat] \frac{k'_1 \quad k_{II} [O_2] \quad [PPh_3]}{K' k_I [O_2] + k'_{II} [PPh_3] + \frac{k'_{II}}{K} [PPh_3]^2}$$

Cette expression est de la forme de l'équation 2. Le schéma (B) dans lequel l'attaque du groupe peroxo par la phosphine a lieu directement conduit également à une expression identique.

Les résultats obtenus semblent montrer que l'activation de l'oxygène par le métal nécessite la présence d'une insaturation de coordination. Cette hypothèse trouve une confirmation dans le fait que, comme nous l'avons observé expérimentalement une addition de 1,2 bis diphénylphosphinoéthane (en cours de réaction bloque l'oxydation catalytique. Le 1,2 bis diphénylphosphinoéthane en présence des différentes formes du catalyseur conduirait au complexe $Pt(DPE)_2$ saturé du point de vue de la coordination. Ce complexe stabilisé par la chélation ne se dissocierait pas et serait inapte à fixer l'oxygène. Toutefois, dans ce cas on ne peut exclure totalement un manque de réactivité imputable à la nature même de la diphosphine.

III. ACTIVATION DE L'OXYGENE MOLECULAIRE

PAR LES COMPLEXES DU MOLYBDENE

I. INTRODUCTION

La première partie de ce travail a permis d'apporter des précisions sur le schéma réactionnel de l'oxydation catalytique de la triphénylphosphine par l'oxygène moléculaire en présence de complexes du platine susceptibles de fixer une molécule d'oxygène de façon non dissociative. Comme il a été rappelé précédemment, de tels complexes porteurs d'oxygène, constitués par des métaux de transition du groupe VIII, ne semblent pas réactifs vis à vis des oléfines dans l'état actuel des connaissances.

On connaît cependant des complexes d'autres métaux de transition qui présentent, en ce qui concerne le groupe peroxo, des analogies structurales avec les porteurs d'oxygène. C'est par exemple le cas de complexes peroxo covalents du molybdène et du tungstène obtenus par action du peroxyde d'hydrogène (33). Ces complexes réagissent sélectivement avec les oléfines pour former les époxydes correspondants.

On pourrait penser qu'en utilisant des complexes du molybdène dans un bas degré d'oxydation, il serait possible de fixer l'oxygène moléculaire sous une forme suffisamment réactive pour oxyder stoechiométriquement sinon catalytiquement certains substrats. Notre choix s'est porté sur un complexe de molybdène répondant à la formule brute Mo $(S_2C\ Nnprop_2)_2$. Nous n'avons pas pu isoler d'espèces peroxydiques à partir de ce complexe qui par ailleurs réagit très bien avec l'oxygène pour donner divers composés dont certains, en solution, catalysent l'oxydation des phosphines. Nous verrons qu'il n'a pas été possible d'isoler les produits résultant de l'oxydation de ce composé. Après avoir montré que l'activité parait résulter de la présence du groupement oxo sur le molybdène, nous étudierons la réaction d'oxydation des phosphines tertiaires catalysée par le dioxodialkyldithiocarbamate de molybdène. L'étude effectuée dans le cas où les groupements alkyles sont des radicaux n-propyle nous a permis d'isoler les divers complexes intervenant dans l'oxydation et de présenter un schéma global du phénomène. La détermination des constantes cinétiques du système a permis une simulation mathématique qui rend compte de façon satisfaisante des phénomènes observés.

Dans le but d'examiner l'influence des coordinats sur la réactivité des radicaux oxo nous avons synthétisé des complexes soit correspondant à des dithiocarbamates avec des substituants R différents, soit des complexes très proches tels que les xanthates, les dithiophosphates par exemple.

Nous avons observé également une certaine activité des chlorures et oxychlorures de molybdène associés à des réactifs, tels que l'alcool isopropylique ou l'isopropylate d'aluminium. Une étude descriptive de ces systèmes a été réalisée.

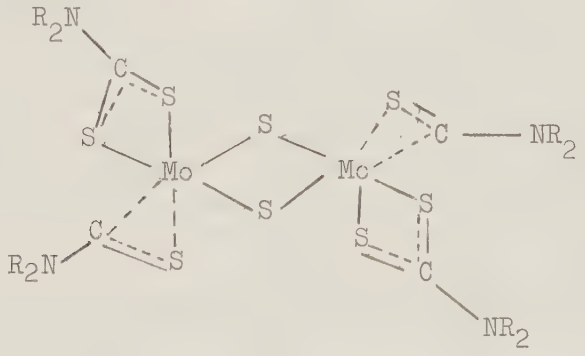
2. ETUDE DESCRIPTIVE DE L'OXYDATION DES PHOSPHINES TERTIAIRES CATALYSEE PAR LES DITHIOCARBAMATES DE MOLYBDENE

2.1 Description des réactions d'oxydation catalytique

La réaction entre l'acétate de molybdène II, $Mo_2(OCOCH_3)_4$ préparé par WILKINSON et ses collaborateurs (59), et un dialkyldithiocarbamate alcalin conduit à un composé de formule brute $Mo(S_2CNR_2)_2$, soluble dans divers solvants organiques. Pour des raisons de solubilité et de facilité de synthèse, nous nous sommes particulièrement intéressés au composé dans lequel les groupements R sont des radicaux n-propyle. Ce complexe catalyse l'oxydation des phosphines tertiaires par l'oxygène moléculaire. La courbe 1 de la figure 19 montre l'allure du phénomène dans le cas de la triphénylphosphine en solution dans l'orthodichlorobenzène à 42°C.

Afin de mettre en évidence l'espèce oxygénée active dans la réaction d'oxydation de la phosphine, des solutions de complexe ont été soumises à l'action de l'oxygène. Globalement une molécule d'oxygène est fixée par molécule de complexe. En fin de réaction, la présence dans les produits de transformation du composé MoO_2 $(dtc)_2$*, préparé par ailleurs à partir de molybdate de sodium (60), a pu être mise en évidence par précipitation et identification par analyse élémentaire et spectrographie infra rouge. En tout état de cause la réaction globale de fixation d'oxygène sur le composé de formule $Mo(S_2CNR_2)_2$ apparaît complexe.

Ceci se trouve justifié par le fait que ce composé présente en réalité une structure dimérique résultant de la coupure d'une liaison C-S d'un groupe dithiocarbamate par atome de molybdène et du pontage des 2 atomes de molybdène par l'atome de soufre ainsi libéré. Cette structure a été établie par diffraction X dans le laboratoire du Professeur Weiss (61). Le complexe peut être représenté par le schéma ci-dessous :



*Nous utiliserons la notation dtc pour le groupement dialkyldithiocarbamate. Sauf indication contraire le groupement alkyle est le n-propyle.

Lors de l'action de l'oxygène sur ce complexe il n'a pas été possible de mettre en évidence des formes peroxydiques; celles-ci, si elles se forment ne sont pas suffisamment stables pour être détectées par spectrographie infra rouge. Les oléfines ne sont pas oxydées lorsqu'on fait réagir l'oxygène moléculaire sur une solution renfermant ce complexe et l'oléfine.La fixation d'oxygène semble donc conduire à une ou plusieurs espèces oxo, comme c'est le cas lors de l'oxydation de certains dithiocarbamates de molybdène à un bas degré d'oxydation (62). Ces espèces oxo seraient actives pour l'oxydation catalytique des phosphines tertiaires.

L'étude de cette réaction s'est avérée plus aisée en utilisant comme catalyseur le complexe dioxo $MoO_2(dtc)_2$ préparé pur comme il a été dit plus haut (60). En effet, la courbe [2] de la figure 19 montre que toutes conditions égales par ailleurs, l'activité de ce composé est sensiblement identique à celle du complexe non oxygéné.

En solution le composé $MoO_2(dtc)_2$ est de couleur jaune orangée; l'introduction de phosphine provoque la coloration immédiate de la solution en violet. Cette coloration persiste pendant la majeure partie de l'absorption d'oxygène résultant de l'oxydation catalytique de la phosphine. En fin de réaction la solution redevient jaune et le composé que l'on peut en extraire par précipitation est le complexe dioxo de départ.

2.2 Mise en évidence de différentes formes du catalyseur

Les changements de couleur constatés lors de l'oxydation catalytique de la phosphine laissent penser qu'en plus du composé dioxo, une autre espèce au moins est présente dans la solution.

Si on interrompt une oxydation catalytique, le résidu obtenu en évaporant le solvant sous vide (en manipulant sous atmosphère inerte) présente dans son spectre infra rouge les bandes caractéristiques de la triphénylphosphine, de son oxyde et des ligandes dialkyldithiocarbamates. Nous pouvons constater la présence de nouvelles bandes dans la région des 900 - 1000 cm^{-1} par rapport au spectre du composé $MoO_2(dtc)_2$. Ce résidu est alors lavé dans l'éthanol chaud sous atmosphère d'argon pour éliminer la triphénylphosphine et son oxyde. Le spectre infra rouge du produit ne contient plus les deux bandes intenses à 880 et 910 cm^{-1} caractéristiques du groupement dioxo cis du composé $MoO_2(dtc)_2$ (60). La principale modification est l'apparition d'une bande intense à 935 cm^{-1} et d'une bande plus fiable à 968 cm^{-1}. La région de 900 à 1000 cm^{-1} correspond aux groupements oxo-(63). Ce résultat est à rapprocher de la description du complexe $Mo_2O_3(dtc)_2$ (60)(64). Ce complexe présente en effet une bande caractéristique à 935 cm^{-1}.

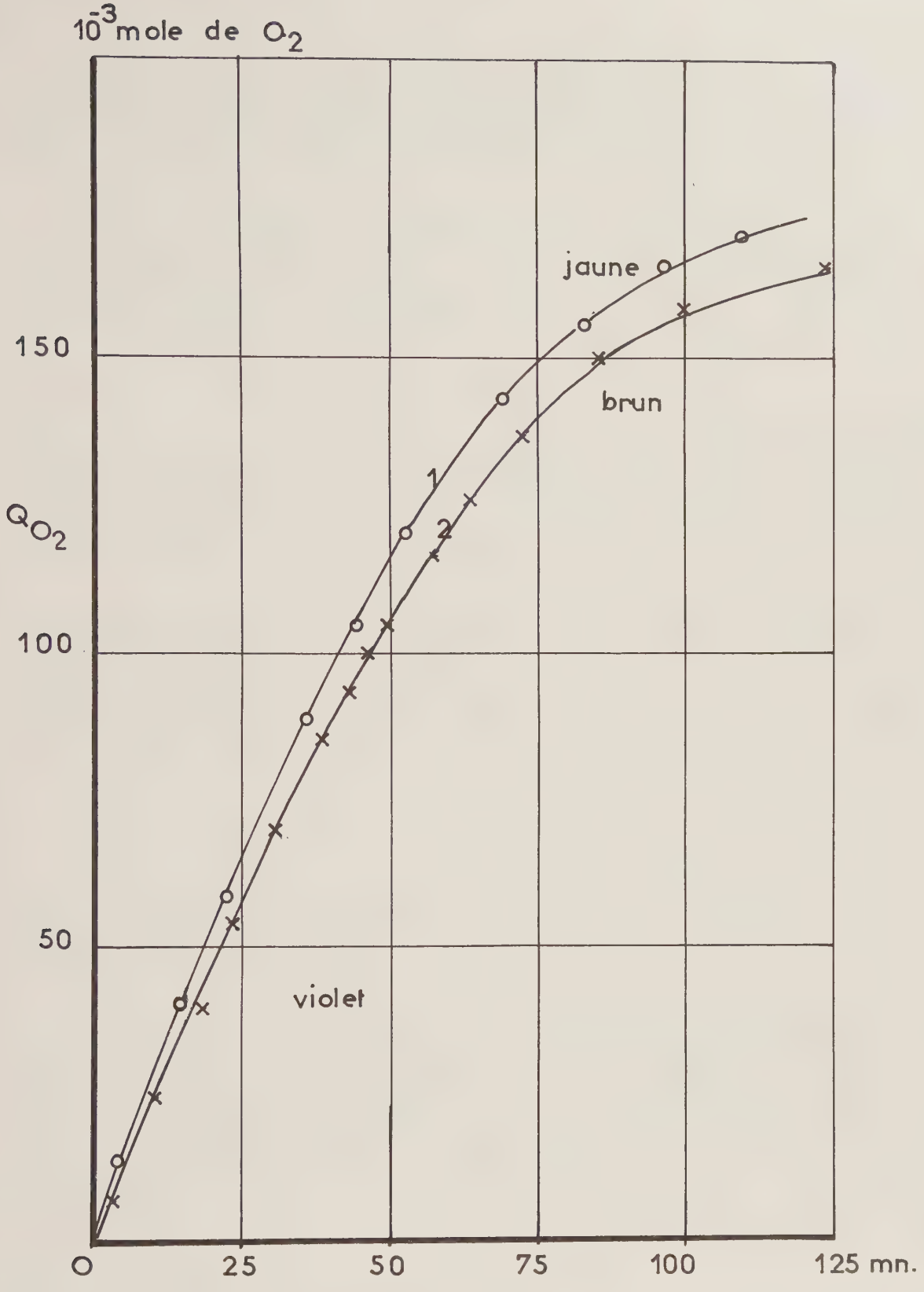


Fig.19 DESCRIPTION de la CATALYSE

$[PPh_3] = 0,34$ mol.l^{-1} t = 41°C

× $[MoO_2(S_2CNR_2)_2] = 11,6.10^{-3}$ mol.l^{-1}

o $[\{MS(SCNR_2)(S_2CNR_2)\}_2] = 11,3.10^{-3}$ mol.l^{-1}

Si l'on traite de la même manière la solution jaune obtenue en fin de réaction, après épuisement de la phosphine, le produit isolé peut être recristallisé. Son spectre infra rouge et son analyse élémentaire coïncident avec ceux du complexe MoO_2 $(dtc)_2$ (60).

La disparition du composé dioxo en cours de réaction et l'apparition de composés qui semblent moins oxygénés peuvent laisser penser que la catalyse se fait à l'aide des atomes d'oxygène du groupement molybdènyle. Le retour à une forme dioxo lorsque la phosphine est consommée confirme cette hypothèse.

2.3 Sélectivité et nature de l'oxydation

Nous avons comparé les sélectivités et les ordres de grandeur des vitesses, des réactions d'autoxydation pour diverses phosphines (triphenylphosphine, tributylphosphine, tricyclohexylphosphine (57)) avec les résultats obtenus lors de réactions catalytiques en présence de dioxobisdithiocarbamate de molybdène.

Nous avons vu dans la première partie que l'autoxydation de la triphénylphosphine était négligeable dans les conditions opératoires qui sont les nôtres. Nous pouvons constater sur la figure 19 que la réaction catalytique en présence de $MoO_2(dtc)_2$ conduit à une absorption d'oxygène correspondant au passage de la phosphine à l'état d'oxyde suivant la stoechiométrie:

$$PPh_3 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow PPh_3O$$

En outre, en fin de réaction, après évaporation de la solution et extraction du résidu par l'alcool éthylique, puis recristallisation nous ne retrouvons que l'oxyde de phosphine comme produit de l'oxydation.

En ce qui concerne la tributylphosphine, dans les conditions utilisées elle ne s'autoxyde que très lentement en absence d'un initiateur de radicaux libres. En présence d'ADBN elle conduit alors à divers produits d'oxydation avec insertion d'oxygène dans la liaison carbone-phosphore. Ces produits de formule $(R)_x(RO)_yPO$ sont dosables par chromatographie en phase gazeuse. Plusieurs constatations peuvent être faites :

- Le complexe $MoO_2(dtc)_2$ catalyse l'oxydation de la triphénylphosphine en oxyde et ceci en absence d'initiateur,

- L'absorption d'oxygène se limite à la stoechiométrie :

$$(nBu)_3P + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow (nBu)_3 PO$$

- La sélectrivité de la réaction est confirmée par dosage chromatographique, qui permet de constater l'absence de produits oxygénés autre par $(nBu)_3 PO$.

- Ces deux derniers résultats restent valables en présence d'ADBN.

La tricyclohexylphosphine est très oxydable; son autoxydation est immédiate dès sa mise en solution. Cette réaction très rapide conduit à une absorption d'oxygène très supérieure à celle que requiert la simple formation d'oxyde. En présence du complexe $MoO_2(dtc)_2$ la réaction perd ce caractère et l'absorption d'oxygène correspond à la stoechiométrie évoquée précédemment.

Ces résultats permettent de conclure que la réaction d'oxydation des phosphines tertiaires catalysées par $MoO_2(dtc)_2$ est sélective et ne fait pas intervenir de processus radicalaires en chaînes qui conduisent outre l'oxyde de phosphine à divers produits. La présence de $MoO_2(dtc)_2$ ou des composés qui en résultent inihibent même les phénomènes d'autoxydation spontanée ou initiée des phosphines les plus réactives. Ceci est d'ailleurs une caractéristique des dialkyldithiocarbamates qui sont des inhibiteurs d'oxydations radicalaires par l'oxygène moléculaire.

2.4 Influence de la nature du solvant

L'étude de l'influence de la nature du solvant a été effectuée dans les conditions suivantes

$[MoO_2(dtc)_2] = 23.10^{-3}$ mol.l.$^{-1}$

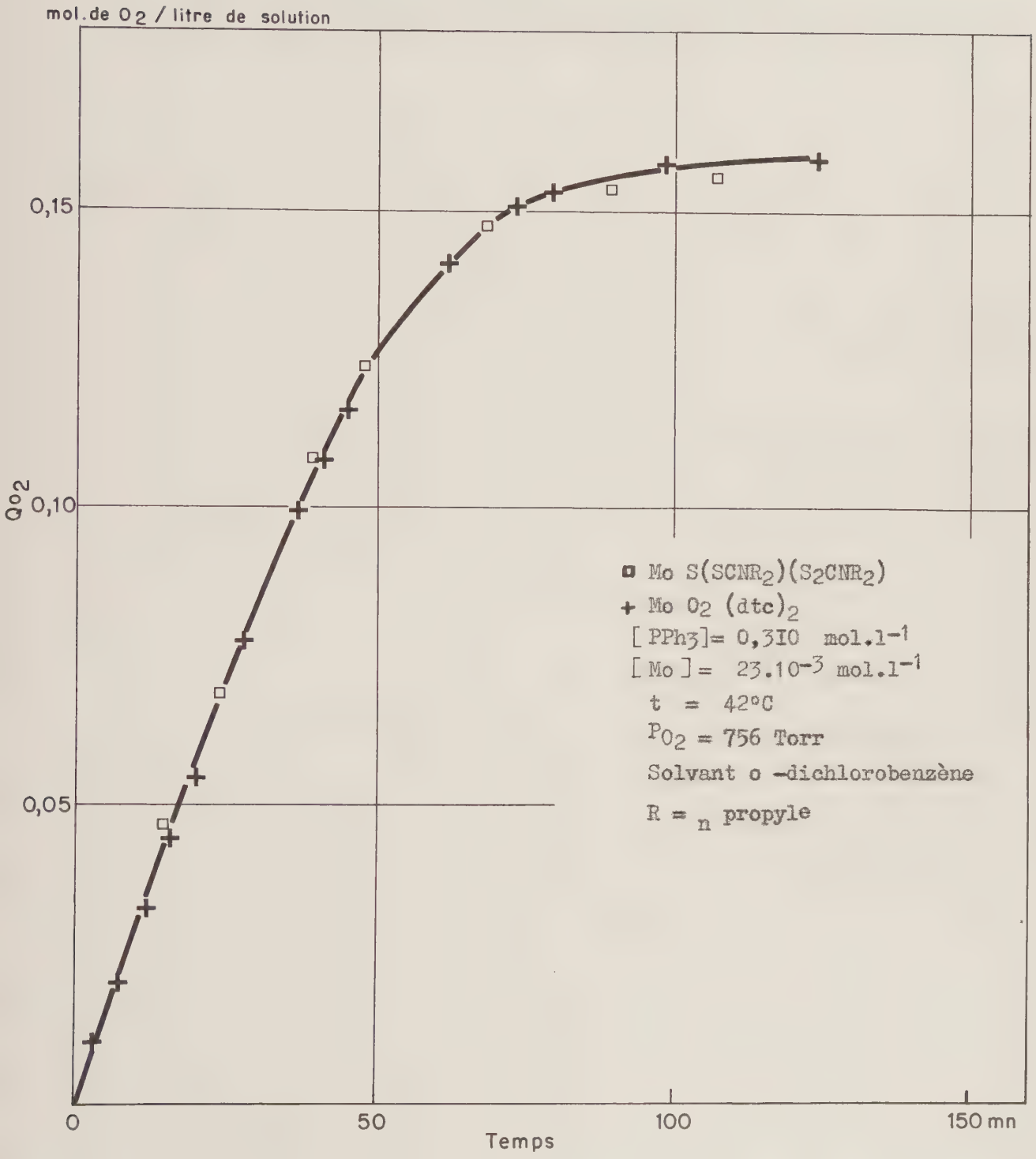
$[PPh_3] = 0,311$ mol.l.$^{-1}$

$Po_2 = 756$ Torr

$t = 42°C$.

FIGURE 19'

REACTIVITE DES DITHIOCARBAMATES DE MOLYBDENE



La figure 20 montre que la nature du solvant n'entraîne pas de grosses variations sur les vitesses d'absorption d'oxygène qui restent sensiblement les mêmes dans les solvants à faible pouvoir donneur d'électron tels que l'orthodichlorobenzène ou l'acétonitrile et dans des solvants fortement donneurs tels que la diméthylformamide ou l'hexaméthylphosphorotriamide.

Pour réaliser l'étude cinétique nous avons choisi l'orthodichlorobenzène en raison de sa faible tension de vapeur vers 50°C et de sa stabilité vis à vis de l'oxygène.

3. ETUDE DU SCHEMA REACTIONNEL

3.1 Eléments du schéma réactionnel

Différents complexes peuvent être isolés à partir du milieu réactionnel. Dans le but de cerner les formes actives intervenant dans la catalyse de l'oxydation de la phosphine nous avons successivement examiné les réactions de ces complexes, soit avec la phosphine, soit avec l'oxygène moléculaire. Nous avons également étudié l'interaction des divers complexes entre eux.

3.1.1. Réactions entre les complexes oxo et le substrat

a) Réduction de $MoO_2(dtc)_2$

Le complexe $MoO_2(dtc)_2$ en solution dans le benzène réagit avec la phosphine sous atmosphère d'argon. La solution initialement jaune devient immédiatement violette. Suivant le rapport des quantités de phosphine et de complexe mises en oeuvre la solution évoluera de deux manières différentes :

- $[\text{phosphine}] / [MoO_2(dtc)_2] = 0,5$. La solution devient violette et le reste. Par addition d'un non solvant comme le pentane (ou par évaporation du solvant) nous pouvons obtenir un mélange d'oxyde de phosphine et d'un nouveau complexe. Ce mélange traité par l'éthanol conduit à une poudre violette identifiable au composé $Mo_2O_3(dtc)_4$ préparé directement à partir de molybdate de sodium (60) (64). Les spectres infra rouge sont en effet identiques et l'analyse élémentaire est concordante (tableau XIII).

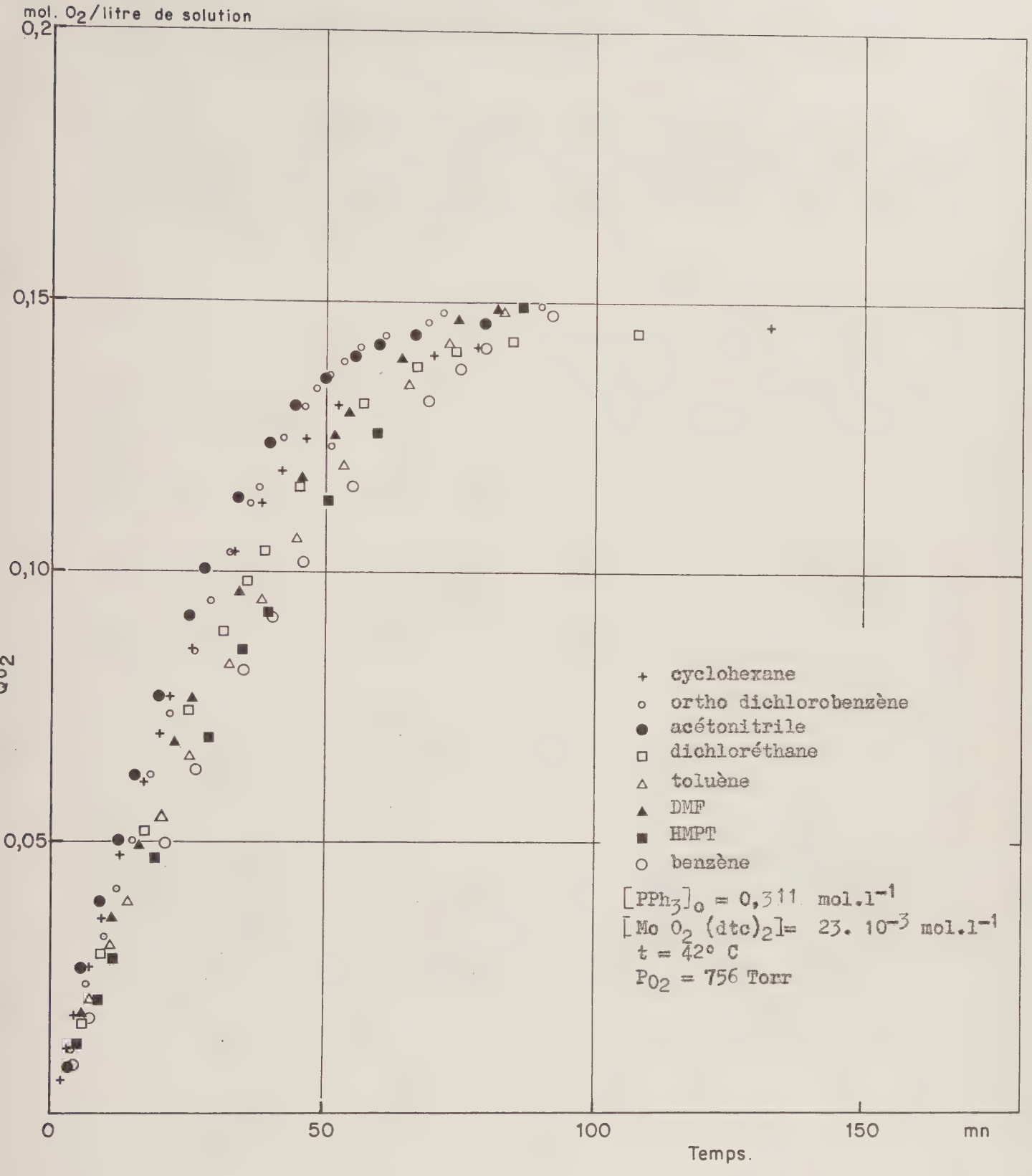
TABLEAU XIII

ANALYSE ELEMENTAIRE DE $Mo_2O_3(dtc)_4$

	C	H	N	O	S	Mo
% trouvés	35,50	5,47	5,97	5,15	27,31	20,19
% calculés	35,59	5,93	5,93	5,09	27,12	20,34

FIGURE 20

INFLUENCE DE LA NATURE DU SOLVANT



Ce composé peut ensuite être recristallisé sans changement notable. Sa structure déterminée par le Professeur Weiss et collaborateurs confirme les hypothèses faites sur ce complexe (60) (64) (Annexe 3.1.).

-$[\text{Phosphine}] / [MoO_2(dtc)_2] \geq 1$. La solution devient violette et continue son évolution pour devenir rouge. En procédant comme précédemment nous avons pu isoler un complexe dont la formule brute correspond à $MoO(dtc)_2$. Les résultats de l'analyse élémentaire sont donnés dans le tableau XIV.

TABLEAU XIV

ANALYSE ELEMENTAIRE DE $MoO(dtc)_2$

	C	H	N	O	S	Mo
% trouvés	36,11	6,14	6,08	3,60	27,49	20,54
% calculés	36,21	6,03	6,03	3,46	27,58	20,59

Le spectre infra rouge du composé présente les bandes caractéristiques de l'ion dithiocarbamate coordiné ainsi qu'une bande intense à 960 cm^{-1}. Le domaine de 900 à 1000 cm-1 étant caractéristique des doubles liaisons Mo = O, il était permis de penser que le composé ainsi obtenu avait la structure d'un oxo du molybdène doublement chélaté par les coordinats dithiocarbamates. Cette hypothèse est en accord avec celle avancée par MITCHELL et collaborateurs (65) qui ont fait la synthèse directe du complexe $MoO(dtc)_2$ et publié leur étude pendant nos travaux. Les deux composés sont identifiables, après cristallisation, par la similitude de leurs propriétés spectrales et physiques. Cette structure a été confirmée par une étude du Professeur Weiss et collaborateurs (voir annexe 3.2.).

Le caractère quantitatif de ces deux réactions en ce qui concerne les produits non recristallisés permet d'écrire les réactions globales suivantes :

$$2\ MoO_2(dtc)_2 + PPh_3 \longrightarrow Mo_2O_3(dtc)_4 + PPh_3O$$

et

$$MoO_2(dtc)_2 + PPh_3 \longrightarrow MoO(dtc)_2 + PPh_3O$$

b) Réduction des solutions de $Mo_2O_3(dtc)_4$

Sous atmosphère d'argon l'addition de phosphine aux solutions de $Mo_2O_3(dtc)_4$ conduit à la formation d'oxyde de phosphine et du complexe $MoO(dtc)_2$. Ce composé est caractérisé par les méthodes déjà exposées dans le paragraphe précédent. La réaction est sensiblement quantitative et nous pouvons écrire l'équation globale suivante

$$Mo_2O_3(dtc)_4 + PPh_3 \longrightarrow 2\ MoO(dtc)_2 + PPh_3O$$

L'addition d'un gros excès de phosphine par rapport à la stoechiométrie de cette réaction ne permet pas d'obtenir le molybdène sous une forme plus réduite que $MoO(dtc)_2$. Ceci demeure vrai pour des températures plus élevées de l'ordre de 80°C

3.1.2 Réaction des complexes $MoO(dtc)_2$ et $Mo_2O_3(dtc)_4$ avec l'oxygène moléculaire

MITCHELL et collaborateurs ont signalé que le complexe $MoO(dtc)_2$ s'oxydait en présence d'oxygène moléculaire pour donner le composé $Mo_2O_3(dtc)_4$ (65). Nous avons étudié le comportement de solutions de $MoO(dtc)_2$ et de $Mo_2O_3(dtc)_4$ en présence d'oxygène dans divers solvants (orthodichlorobenzène, benzène, acétone) et à des températures modérées (de l'ordre 20 à 50°C). Les résultats sont les suivants :

a) Solutions de $Mo_2O_3(dtc)_4$

Ce complexe fixe $\frac{1}{2}$ molécule d'oxygène par molécule pour donner $MoO_2(dtc)_2$ suivant la réaction globale :

$$Mo_2O_3(dtc)_4 + \tfrac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow 2\ MoO_2(dtc)_2$$

b) Solutions de $MoO(dtc)_2$

Les solutions de ce composé réagissent rapidement avec l'oxygène en se colorant en violet pour aboutir au composé dioxo $MoO_2(dtc)_2$ orange. Cette réaction est également quantitative comme le montre le résultats suivant : une solution de 1,12 g. de $MoO(dtc)_2$ dans le benzène absorbe 25,7 cm^3 d'oxygène (théorique 26,1cm^3). Après évaporation du benzène nous recueillons 1,10 g. de $MoO_2(dtc)_2$ (théorique 1,16 g.). Globalement nous aurons donc :

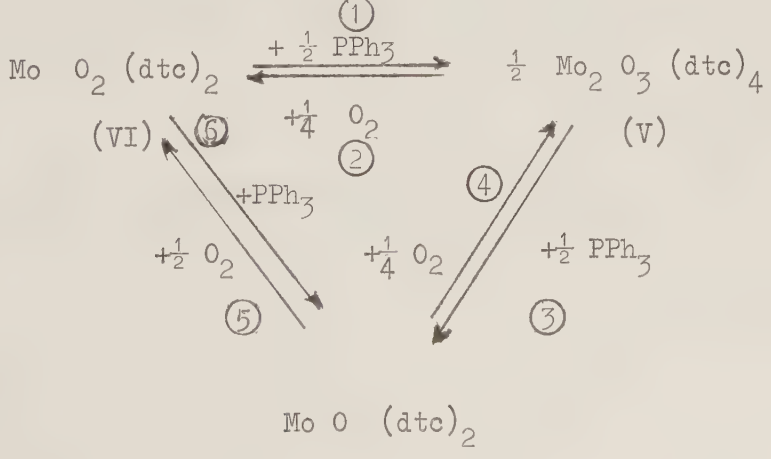
$$MoO(dtc)_2 + \tfrac{1}{2}\, O_2 \longrightarrow MoO_2(dtc)_2$$

La coloration violette intermédiaire pourrait indiquer l'existence de $Mo_2O_3(dtc)_4$ dans la solution. Cette présence est vérifiée par le spectre infra rouge du résidu obtenu après une oxydation incomplète. Ce résidu présente en effet la bande caractéristique de ce composé à 930cm^{-1}.

3.1.3 Interaction entre les différentes espèces en solution

En présence des réactifs nous avons pu mettre en évidence trois complexes différents du molybdène : $MoO(dtc)_2$, $Mo_2O_3(dtc)_4$ et $MoO_2(dtc)_2$. Dans ces composés le molybdène est aux degrés d'oxydation IV, V et VI respectivement. Nous avons vu que globalement les espèces V et VI étaient capables d'être réduites par la phosphine et que d'autre part les espèces IV et V pouvaient être réoxydées par l'oxygène moléculaire. Nous allons examiner comment ces complexes interviennent effectivement dans le mécanisme de l'oxydation catalytique de la triphénylphosphine en essayant de séparer les processus d'oxydation et de réduction.

Compte tenu des résultats précédents il est possible d'écrire le système de réactions suivant :



Si les réactions ⑤ et ⑥ peuvent se concevoir sans étape intermédiaire, les réactions ①, ②, ③ et ④ font intervenir la formation du composé dinucléaire du molybdène à l'état d'oxydation V et nécessitent certainement des étapes intermédiaires. Il n'y a pas en effet de mécanisme réactionnel direct expliquant la formation du composé V à partir du composé IV par action de l'oxygène moléculaire, ou à partir du composé VI par réduction en présence de phosphine, ceci en une étape. Le complexe $Mo_2O_3(dtc)_4$ peut résulter de la réaction d'une molécule de $MoO_2(dtc)_2$ avec une molécule de $MoO(dtc)_2$. Dans le but d'approfondir la formation du complexe dinucléaire, nous allons examiner la possibilité d'une réaction entre les espèces mono et dioxo.

Quand on mélange une solution de $MoO_2(dtc)_2$ jaune à une solution rouge de $MoO(dtc)_2$ sous atmosphère inerte, la solution devient immédiatement violette. Après précipitation par un non solvant et recristallisation, on isole un composé violet. Celui-ci peut être identifié à $Mo_2O_3(dtc)_4$ à l'aide de son spectre infra rouge et de son analyse élémentaire (tableau XV)

TABLEAU XV

ANALYSE ELEMENTAIRE DE $Mo_2O_3(dtc)_4$

	Mo	C	H	N	S	O
calcul.	20,34	35,59	5,93	5,93	27,12	5,09
trouv.	20,41	35,65	5,85	5,90	26,96	5.21

Nous avons donc la réaction suivante :

$$Mo\ O\ (dtc)_2 \quad + \quad MoO_2\ (dtc)_2 \longrightarrow Mo_2O_3\ (dtc)_4$$

Le composé Mo_2O_3 $(dtc)_4$ présente en solution une bande d'absorption dans le domaine ultra violet à 530 Nm. Les deux autres complexes ne présentent pas d'absorption pour cette longueur d'onde. Nous avons suivi l'évolution de l'intensité de cette bande en ajoutant des quantités croissantes du composé $MoO_2(dtc)_2$ à une solution de $MoO(dtc)_2$. La figure 21 montre les résultats obtenus pour des concentrations initiales de complexe monoxo allant de $0,13.10^{-3}$ à $0,30.10^{-3}$ $mol.l^{-1}$. La bande caractéristique du complexe dinucléaire croît avec les quantités de composé $MoO_2(dtc)_2$ ajoutées, mais nous pouvons constater qu'elle continue de croître bien après le dépassement de la stoechiométrie 1:1 correspondant à la réaction proposée plus haut. L'absorption tend toutefois vers une limite pour de forts excès de $MoO_2(dtc)_2$ (de l'ordre de 250 fois). Nous pouvons voir sur la figure 22 que la limite est pratiquement proportionnelle à la concentration initiale en complexe monoxo. Ces résultats laissent présager l'existence d'une réaction équilibrée :

$$Mo\ O\ (dtc)_2 \quad + \quad MoO_2\ (dtc)_2 \rightleftharpoons Mo_2O_3\ (dtc)_4$$

Par un calcul fait à priori nous allons montrer l'existence de cet équilibre en déterminant la valeur de la constante d'équilibre et en examinant sa compatibilité avec les résultats expérimentaux.

Appelons K la constante d'équilibre. Notons x, y et z les concentrations respectives en $MoO(dtc)_2$, $Mo\ O_2(dtc)_2$ et $Mo_2O_3(dtc)_4$. Nous appellerons a, b et c les concentrations qui résulteraient de l'introduction de ces complexes dans la solution en supposant que leur état n'est pas modifié par une quelconque réaction. L'équilibre se traduit par :

$$x\ y = Kz$$

Quant à une solution de $MoO(dtc)_2$ il a été ajouté une quantité de complexe dioxo $MoO_2(dtc)_2$ telle que la moitié du complexe monoxo soit transformée en espèce dinucléaire nous avons :

$$x = z$$

La relation précédente devient donc :

$$y = K$$

Comme nous pouvons le constater expérimentalement, à ce stade de la transformation, c'est-à-dire pour une absorption moitié de l'absorption limite, la concentration en espèce dinucléaire reste faible à côté des concentrations en espèce dioxo. La concentration réelle en dioxo reste alors sensiblement égale à la concentration b définie précédemment. Donc :

$$b \ll y$$

et par conséquent $K \ll b$

Ce résultat classique nous permet de déterminer expérimentalement une valeur approchée de K. Nous obtenons K égal à 4.10^{-3} mol.l^{-1}.

A l'aide de cette valeur et des relations traduisant l'équilibre d'une part et des bilans en molybdène et en oxygène d'autre part, nous pouvons calculer les concentrations théoriques en espèce dinucléaire en fonction des quantités de complexes monoxo et dioxo introduites en solution. En utilisant les mêmes notations les bilans en métal et oxygène oxo seront les suivants :

$$x + y + 2\,z = a + b + 2\,c$$

$$x + 2\,y + 3\,z = a + 2\,b + 3\,c$$

En combinant ces deux expressions, nous aurons :

$$y + z = b + c$$

$$x + z = a + c$$

Soit en reportant dans la relation traduisant l'équilibre

$$xy = Kz$$

$$(a + c - z)(b + c - Z) = Kz$$

ou $$z^2 - (a + b + 2c + K)z + (a + c)(b + c) = 0$$

Cette équation nous donne le moyen de calculer la concentration en espèce dinucléaire. Dans le cas présent c'est nul et l'équation devient :

$$z^2 - (a + b + K)\, z + ab = 0$$

EQUILIBRE $Mo\ O_2\ (dtc)_2 + Mo\ O\ (dtc)_2 \rightleftharpoons Mo_2\ O_3\ (dtc)_4$

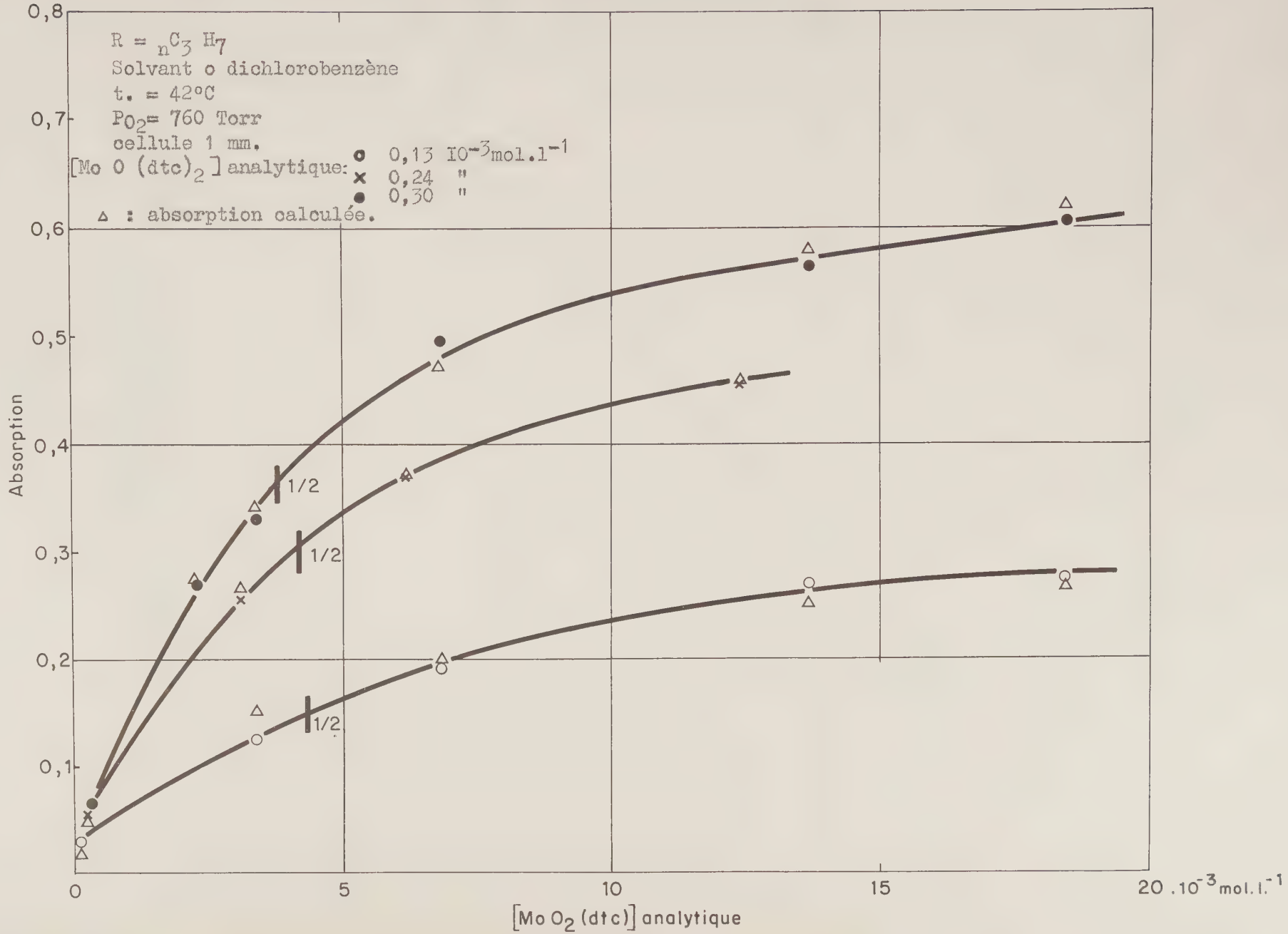
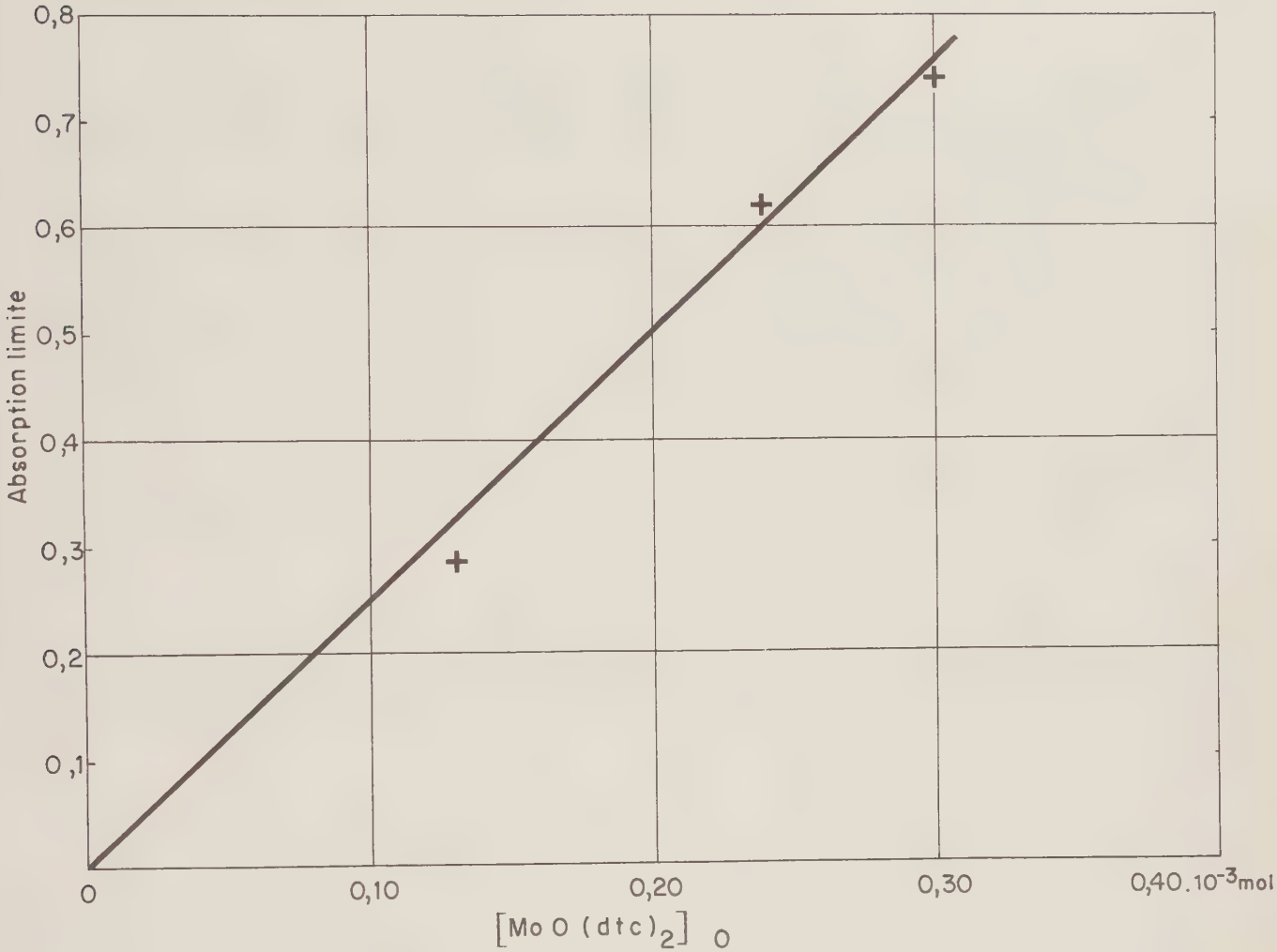


FIGURE 22



ABSORPTIONS LIMITES EN FONCTION DES CONCENTRATIONS INITIALES EN Mo O(dtc)$_2$

R = n. $C_3 H_7$

cellule 1 mm.

t. = 42° C

P_{O_2} = 760 Torr

Les résultats expérimentaux et calculés sont donnés dans le tableau XVI. Nous voyons sur la figure 23 que ces concentrations théoriques sont pratiquement proportionnellles aux absorptions correspondantes. Ceci confirme donc la validité de l'hypothèse de l'équilibre. En effet, dans le cas de l'existence de l'équilibre il doit y avoir proportionnalité entre ces concentrations et l'absorption correspondant au composé dinucléaire et la valeur de la constante d'équilibre $K = 4.10^{-3}$ mol.l.$^{-1}$.

Pour des solutions de complexe $Mo_2O_3(dtc)_4$, sans apport externe d'espèces monoxo ou dioxo, la présence de cet équilibre devrait se traduire par une courbe absorption en fonction des concentrations analytiques en $Mo_2O_3(dtc)_4$, qui ne serait pas linéaire. Ceci est bien vérifié ; cette courbe en accord avec l'équilibre présente des tangentes plus élevées pour les fortes concentrations qui favorisent l'espèce dinucléaire (figure 24). Comme précédemment nous pouvons calculer à l'aide de la valeur de K les concentrations théoriques en complexe dinucléaire. Dans ce cas a et b sont nuls, l'équation permettant de calculer z la concentration théorique recherchée. Les résultats expérimentaux et calculés sont présentés dans le tableau XVII.

La figure 23 montre que les concentrations ainsi calculées correspondent à des absorptions qui leurs sont proportionnelles et que le coefficient de proportionnalité est le même que dans l'étude précédente.

Ceci est en accord avec l'existence de cette réaction équilibrée et confirme la valeur trouvée pour K. La pente de la droite représentée figure 23 permet de calculer le coefficient d'absorption ε du complexe $Mo_2O_3(dtc)_4$

$$\varepsilon = \frac{A}{C\ d}$$

Nous trouvons $\varepsilon = 2{,}55.10^{4}$ mol.$^{-1}$ l. cm^{-1}.

TABLEAU XVI

INTERACTION ENTRE LES DIFFERENTES ESPECES EN SOLUTION

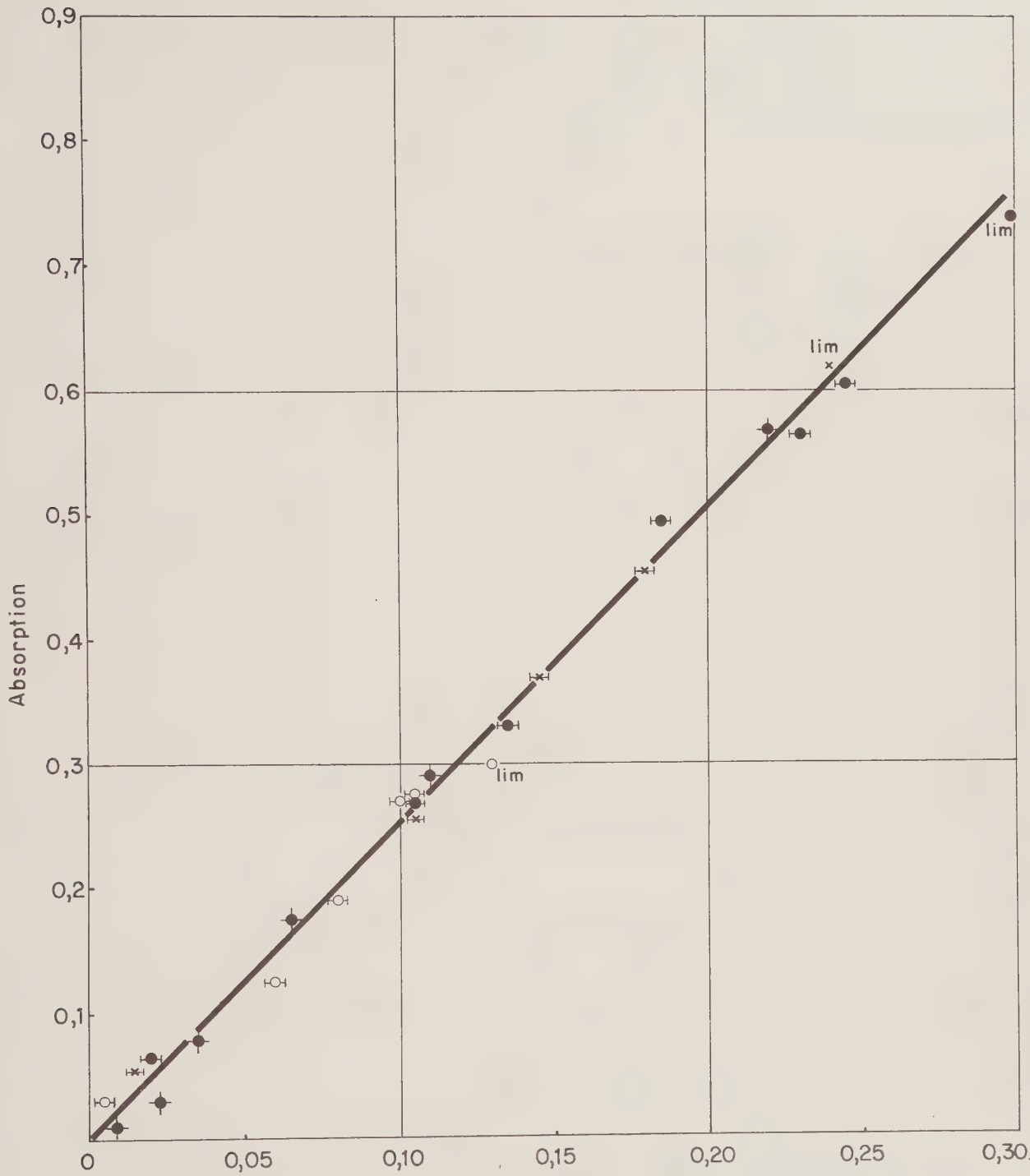
$[MoO(dtc)_2]$ anal.= a.	$[MoO_2(dtc)_2]$ anal. = b.	$[Mo_2O_3(dtc)_4]$ cal.	Absorption
$0,13.10^{-3}$ mol.l.$^{-1}$	$0,13.10^{-3}$ mol.l.$^{-1}$	$0,005.10^{-3}$ mol.l.$^{-1}$	0,030
	3,43 "	0,060 "	0,135
	6,86 "	0,080 "	0,190
	13,72 "	0,100 "	0,270
	18,46 "	0,105 "	0,275
0,24 "	0,24 "	0,015 "	0,055
	3,43 "	0,105 "	0,255
	6,20 "	0,145 "	0,370
	12,40 "	0,180 "	0,455
0,30 "	0,30 "	0,020 "	0,065
	2,41 "	0,105 "	0,270
	3,43 "	0,135 "	0,330
	6,86 "	0,185 "	0,495
	13,72 "	0,230 "	0,565
	18,46 "	0,245 "	0,605

TABLEAU XVII

INTERACTION ENTRE LES DIFFERENTES ESPECES EN SOLUTION

$[Mo_2O_3(dtc)_4]$ anal.=c.	$[Mo_2O_3(dtc)_4]$ cal.	Absorption
$1,16.10^{-3}$ mol.l.$^{-1}$	$0,22.10^{-3}$ mol.l.$^{-1}$	0,57
0,78 "	0,11 "	0,29
0,58 "	0,065 "	0,175
0,39 "	0,035 "	0,08
0,23 "	0,01 "	0,03
0,09 "	0,002 "	0,01

FIGURE 23



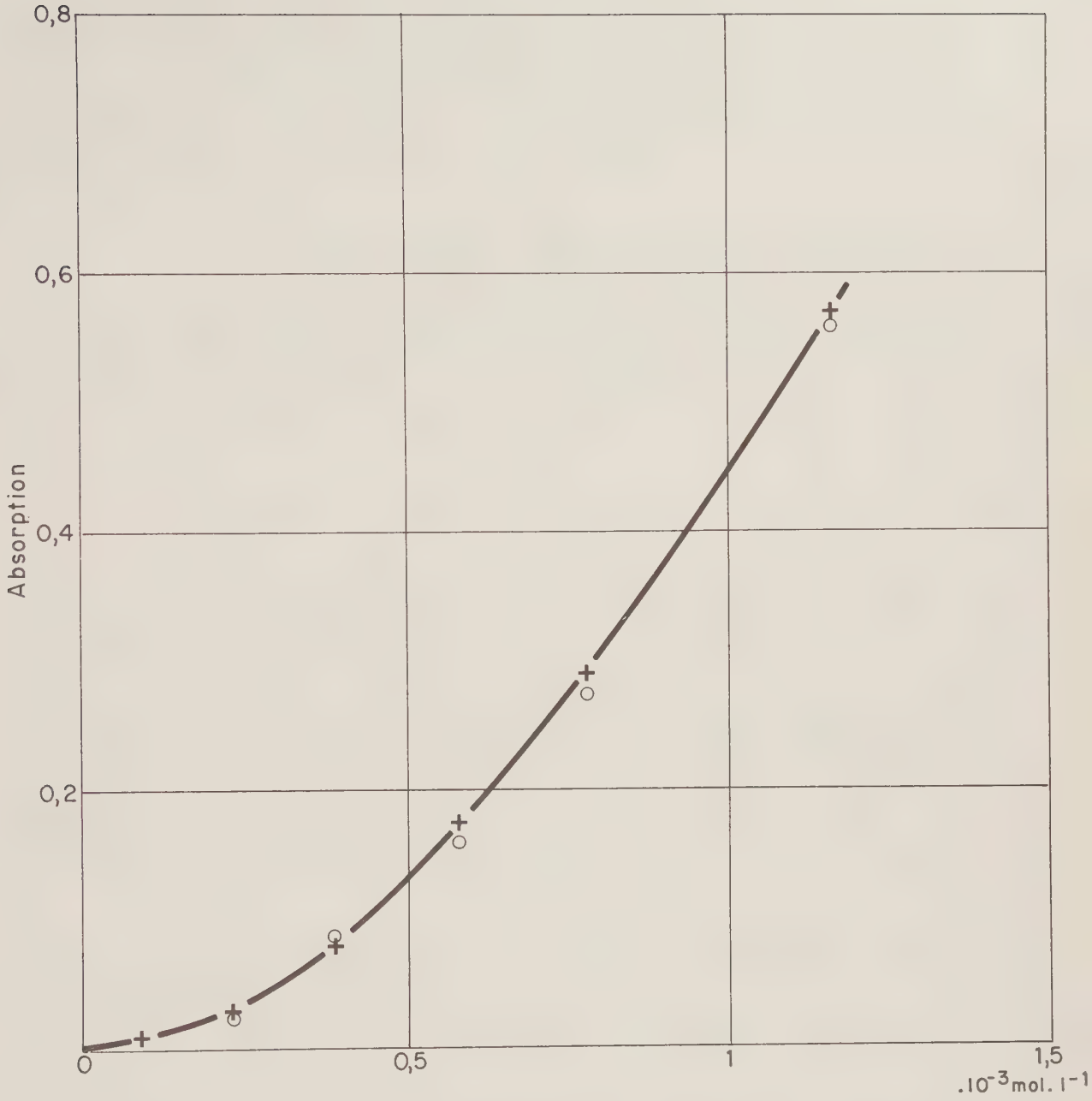
$[Mo_2O_3(dtc)_4]$ calculé

$Mo_2O_3(dtc)_4$: Absorption en fonction de la concentration

R = n C_3H_7
cellule de 1 mm.
t. = 42° C
P_{O_2} = 760 Torr
addition de Mo $O_2(dtc)_2$ $\left\{ \begin{array}{l} [Mo\ O(dtc)_2]_o = 0,13\ 10^{-3} \text{ mol l.}^{-1} \\ 0,24 \quad " \quad " \\ 0,30 \quad " \quad " \end{array} \right.$

● concentrations différentes en $Mo_2O_3(dtc)_4$

FIGURE 24



EQUILIBRE $Mo\ O_2\ (dtc)_2 + Mo\ O\ (dtc)_2 \rightleftharpoons Mo_2\ O_3\ (dtc)_4$

R = $_n C_3 H_7$

cellule 1 mm.

t. = 42° C

P_{O_2} = 760 Torr

\+ points expérimentaux

o points calculés en utilisant $K = 4. 10^{-3}$ mol.l.$^{-1}$

3.2 Etude cinétique

En vue d'examiner la contribution de l'équilibre ainsi que des différentes réactions d'oxydation et de réduction nous avons examiné séparément les réactions des divers complexes du molybdène. Nous avons déduit de cette étude certains paramètres cinétiques dont nous avons étudié ensuite la compatibilité avec les vitesses trouvées pour l'oxydation catalytique. Sauf indication contraire le solvant utilisé était l'orthodichlorobenzène et la température de 42°C.

3.2.1 Influence de la nature du complexe du molybdène introduit dans la solution sur l'activité catalytique

Dans cette étude, nous avons comparé l'activité catalytique des complexes $MoO(dtc)_2$, $Mo_2O_3(dtc)_4$ et $MoO_2(dtc)_2$ pour des concentrations de 23.10^{-3} mol.l.$^{-1}$ dans les conditions suivantes :

$$[PPh_3]_o = 0{,}31 \text{ mol.l.}^{-1}$$

$$Po_2 = 756 \text{ Torr}$$

La figure 25 montre que les courbes d'absorption d'oxygène en fonction du temps sont sensiblement identiques lorsque le régime catalytique est établi quel que soit le complexe de départ.

Remarque : le complexe $Mo_2O_3(dtc)_4$ évolue au cours du temps quand il n'est pas cristallisé. Conservé sous atmosphère d'argon son activité catalytique diminue -figure 25 - de même que sa solubilité. L'évolution du spectre infra rouge se traduit par une moins bonne résolution des bandes d'absorption. Ceci pourrait être l'indice d'une polymérisation par association intermoléculaire, cette association serait impossible à l'état cristallisé.

La similitude des vitesses d'absorption d'oxygène observées à partir de ces trois complexes peut laisser supposer qu'elles conduisent au même système catalytique.

3.2.2 Influence de l'oxyde de phosphine

Nous avons comparé la cinétique de deux réactions catalytiques conduites avec et sans présence initiale d'oxyde de phosphine. Les conditions étaient les suivantes :

$$Po_2 = 756 \text{ Torr} \qquad [PPh_3] = 0{,}135 \text{ mol.l.}^{-1}$$

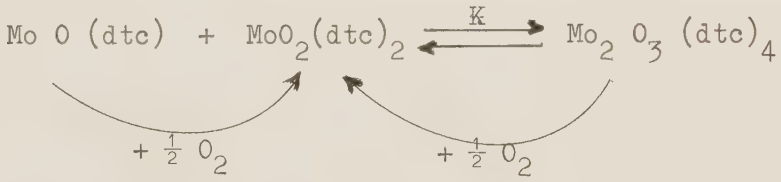
$$[MoO_2(dtc)_2] = 23.10^{-3} \text{ mol.l.}^{-1}$$

La figure 26 montre que la présence d'oxyde de phosphine n'a pas d'influence sur le déroulement des réactions catalytiques. Ceci traduit le fait que l'oxyde de phosphine n'intervient pas dans les étapes du cycle catalytique.

3.2.3 Oxydation des espèces mono-oxo et dinucléaire

a) Oxydation de solutions de $Mo_2O_3(dtc)_4$

Compte tenu de la mise en évidence de l'équilibre de dismutation nous pouvons envisager les oxydations suivantes en ce qui concerne les complexes du molybdène IV et V



Nous avons étudié l'influence de la présence de complexe $Mo\ O_2(dtc)_2$ lors de l'oxydation de solutions de $Mo_2O_3(dtc)_4$ afin de préciser l'intervention de l'équilibre. La figure 27 présente les résultats obtenus pour l'absorption d'oxygène dans les conditions suivantes :

$$[Mo_2\ O_3\ (dtc)_4] = 3{,}62.10^{-3}\ mol.l.^{-1}$$

$$0 \leq [Mo\ O_2\ (dtc)_2] \leq 17{,}86.10^{-3}\ mol.l.^{-1}$$

$$Po_2 = 756\ Torr.$$

Les vitesses d'absorption d'oxygène sont calculées en utilisant les tangentes en divers points de ces courbes. Nous avons porté sur la figure 28 les valeurs de cette vitesse en fonction de la quantité absorbée d'oxygène moléculaire.

Nous constatons que la présence de complexe dioxo ralentit l'absorption d'oxygène moléculaire par les solutions de composé dinucléaire. Ce fait indique que l'équilibre intervient d'une manière importante lors de la réoxydation des espèces les plus réduites et que la réaction d'oxydation de $MoO(dtc)_2$ est beaucoup plus rapide que l'oxydation de $Mo_2O_3(dtc)_4$ si elle a lieu.

FIGURE 25. ACTIVITE CATALYTIQUE DES DIVERSES FORMES DU CATALYSEUR

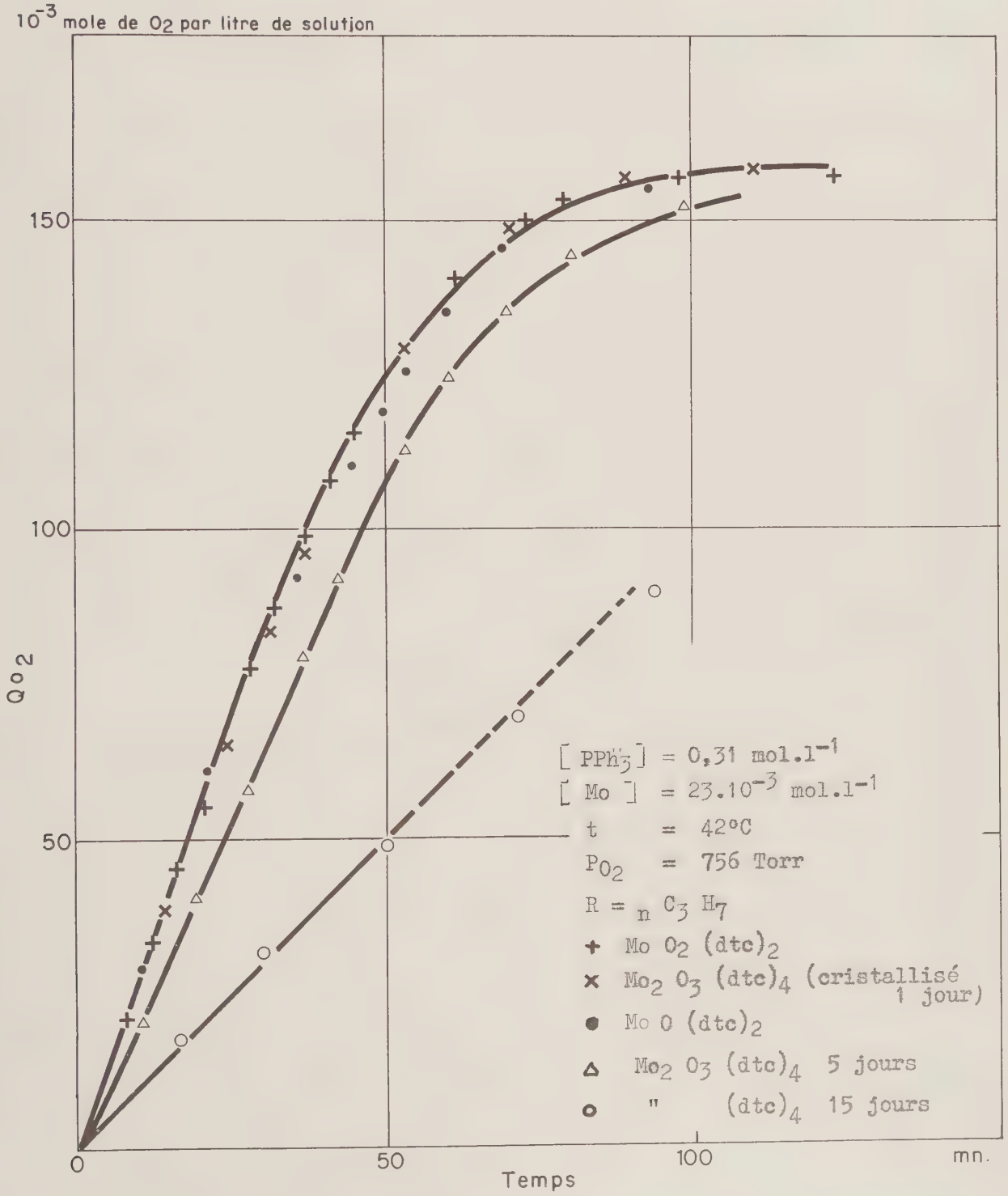


FIGURE 26. INFLUENCE DE LA PRESENCE D'OXYDE DE PHOSPHINE

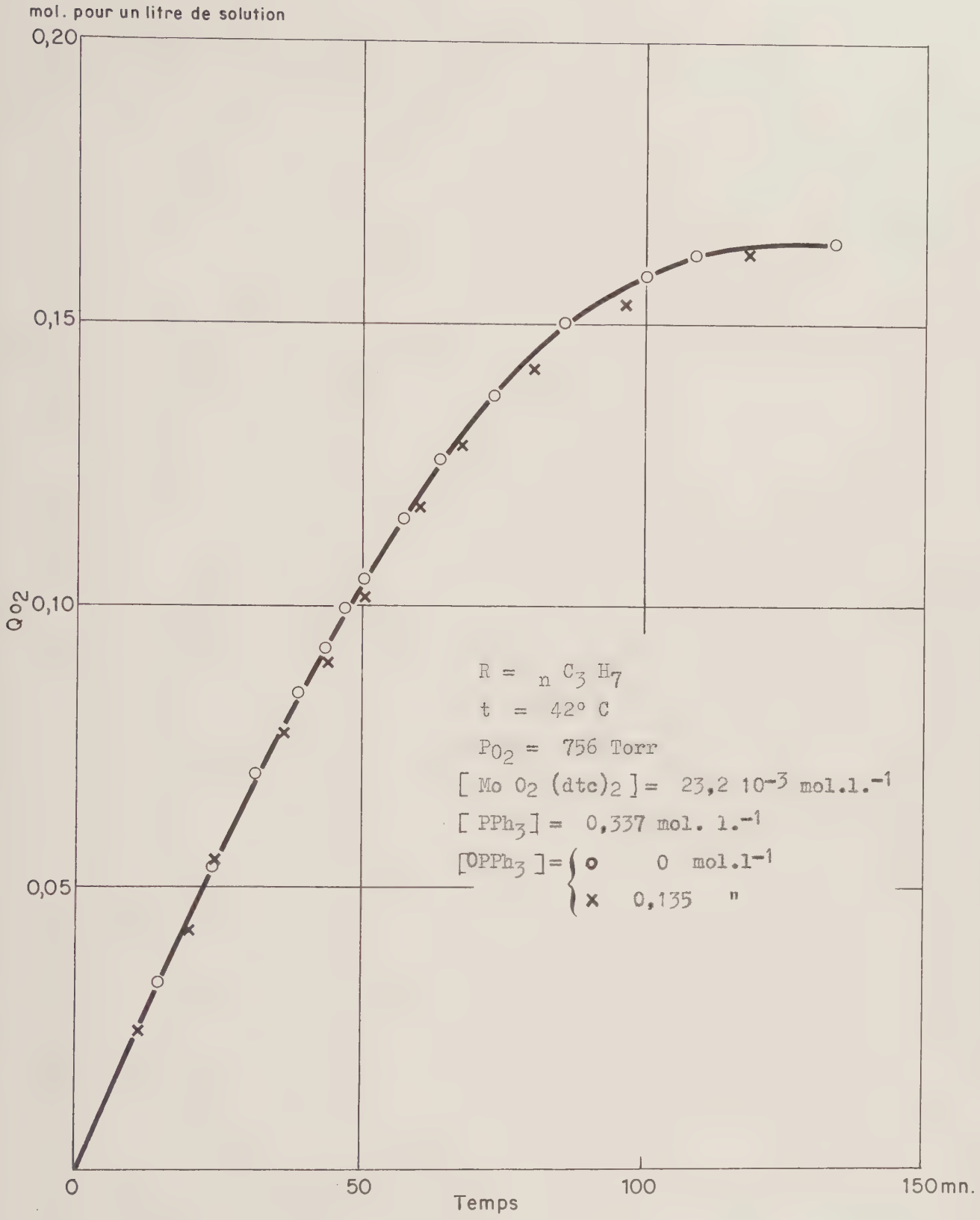


FIGURE 27. OXYDATION DE $Mo_2 O_3 (dtc)_4$ EN SOLUTION

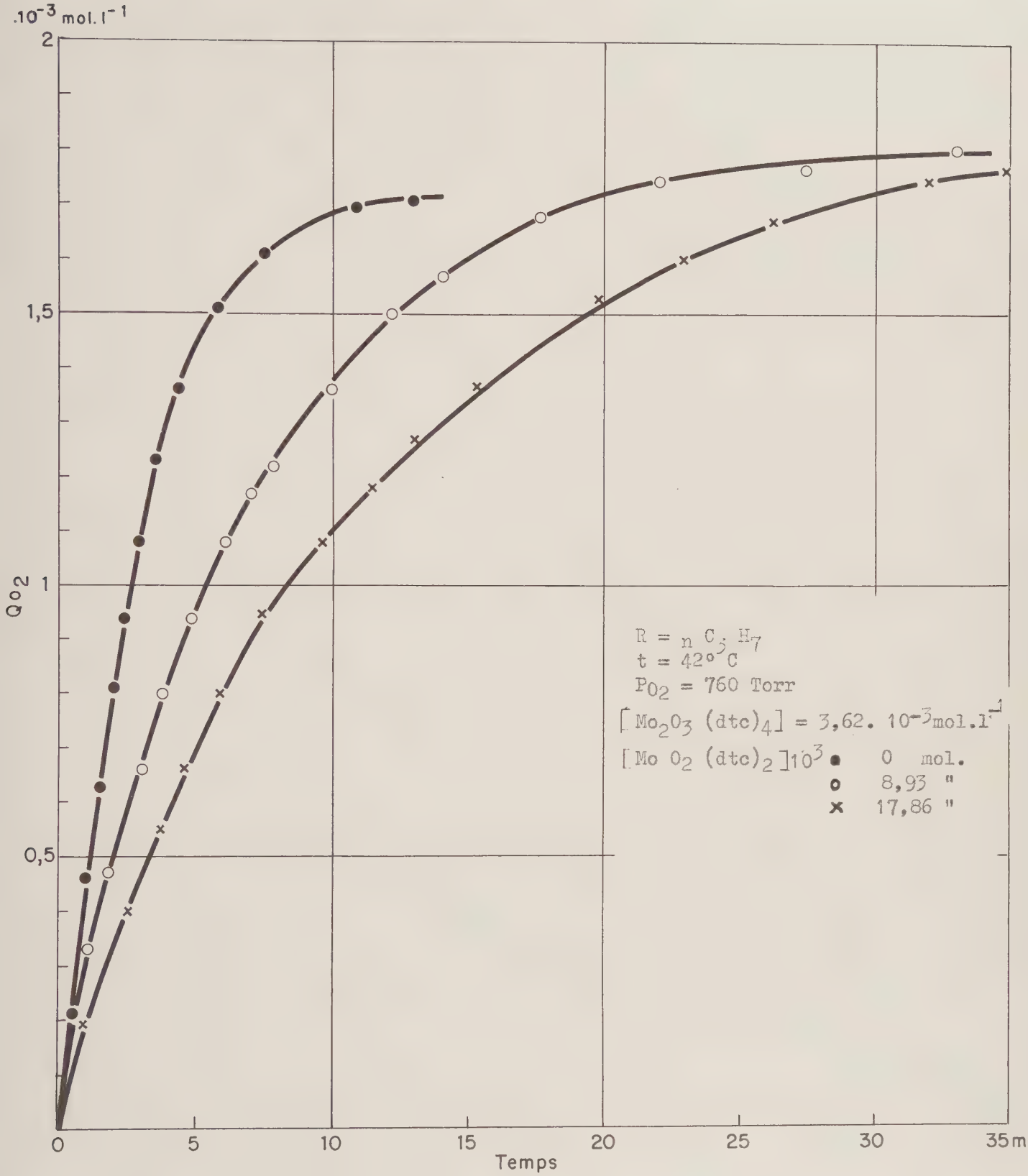
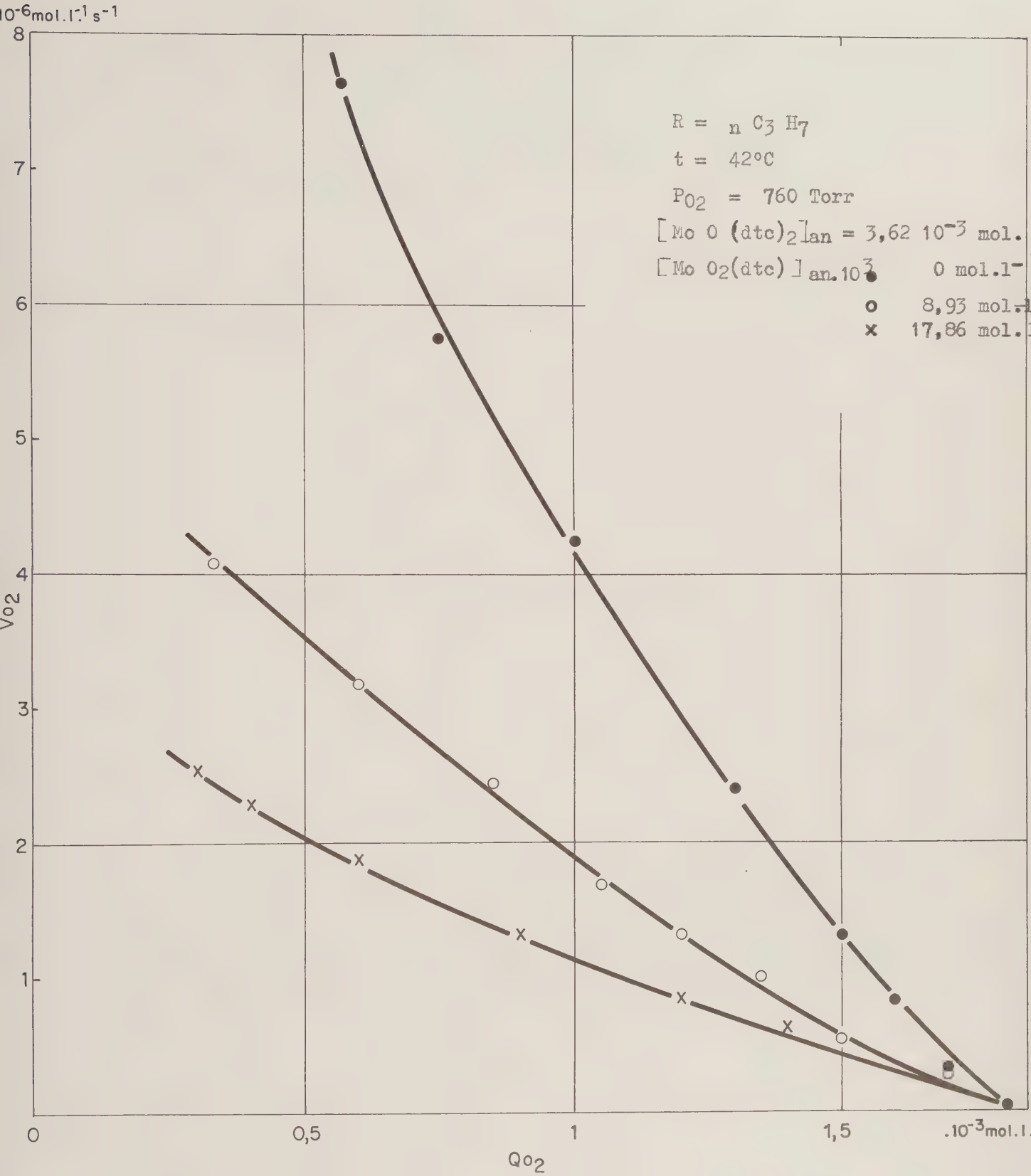


FIGURE 28. VITESSE D'ABSORPTION = f (Q_{O_2})



Nous allons vérifier sur les résultats expérimentaux que la cinétique d'absorption d'oxygène peut être compatible avec la présence de cet équilibre et avec la valeur $K = 4.10^{-3} mol.l.^{-1}$ de la constante de dismutation trouvée précédemment. Nous supposons qu'il en est ainsi et nous calculons les concentrations théoriques en espèce mono-oxo en fonction de la quantité absorbée d'oxygène moléculaire Q_{O_2} et des concentrations analytiques des différents complexes. Nous comparerons ensuite ces concentrations calculées aux vitesses expérimentales d'absorption d'oxygène moléculaire.

Les relations de conservation du molybdène et de l'oxygène ainsi que celle traduisant l'équilibre permettent de calculer la concentration théorique en complexe $MoO(dtc)_2$ en fonction des concentrations initiales et de la quantité d'oxygène absorbée. En adoptant le même symbolisme que dans le paragraphe précédent, nous aurons :

pour le molybdène

$$x + y + 2z = b + 2c$$

pour l'oxygène en notant Q la quantité d'oxygène absorbée

$$x + 2y + 3z = 2b + 3c + 2Q$$

en combinant ces relations nous obtenons :

$$z = c - 2Q - x$$

$$y = b + 4Q + x$$

en reportant dans l'expression de l'équilibre, nous aboutissons à l'équation :

$$x^2 + (b+4Q+K)\, x + K\,(2Q - c) = 0$$

Elle nous permet donc de calculer la concentration théorique en $MoO(dtc)_2$. Le tableau XVIII présente les résultats de ce calcul en utilisant $K = 4.10^{-3}$ mol.l.$^{-1}$; ils sont accompagnés des vitesses expérimentales d'absorption d'oxygène -figure 29. Nous voyons que nous obtenons sensiblement une droite ceci indique que l'oxydation d'une solution contenant le molybdène sous les trois formes est d'ordre un par rapport à la concentration en complexe mono-oxo.

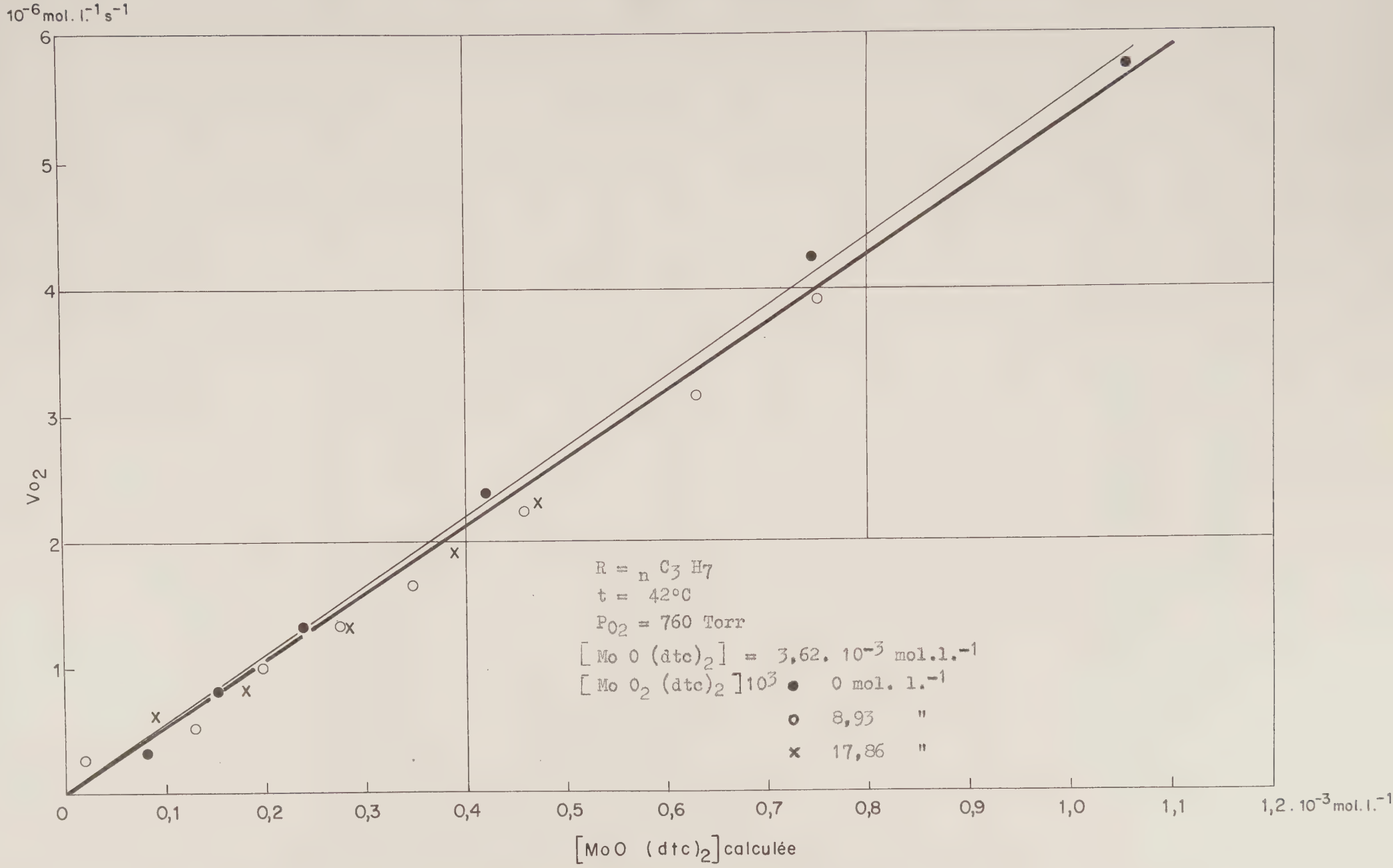
$$Vo_2 = k_1 \left[MoO(dtc)_2 \right]$$

TABLEAU XVIII

OXYDATION DE SOLUTIONS DE $MoO_2(dtc)_2$

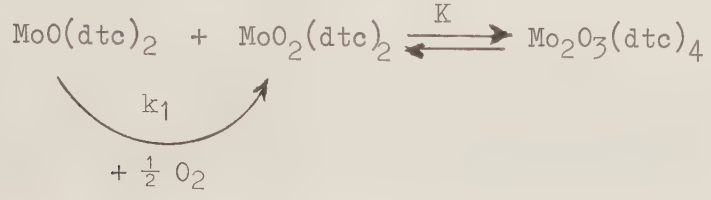
$[MoO_2(dtc)_2]$ analytique	Q	$[MoO(dtc)_2]$ calculée	Vo_2
0 mol.l.$^{-1}$	$0,50.10^{-3}$ mol.l^{-1}	$1,41.10^{-3}$ mol.l.$^{-1}$	
	0,75 "	1,05 "	$5,75.10^{-6}$ mol.l.S^{-1}
	1,00 "	0,74 "	4,25 "
	1,30 "	0,42 "	2,41 "
	1,50 "	0,24 "	1,33 "
	1,60 "	0,16 "	0,83 "
	1,70 "	0,08 "	0,33 "
$8,93.10^{-3}$ mol.l.$^{-1}$	0,40 "	0,75 "	3,91 "
	0,60 "	0,63 "	3,17 "
	0,85 "	0,46 "	2,25 "
	1,20 "	0,27 "	1,33 "
	1,35 "	0,20 "	1,00 "
	1,50 "	0,13 "	0,53 "
	1,70 "	0,02 "	0,29 "
17,86 "	0,40 "	0,47 "	2,31 "
	0,60 "	0,39 "	1,91 "
	0,90 "	0,28 "	1,33 "
	1,20 "	0,18 "	0,83 "
	1,40 "	0,09 "	0,62 "

FIGURE 29. VITESSE D'ABSORPTION : $V_{O_2} = f([Mo\,O\,(dtc)_2]_{calculée})$



La pente de cette droite nous fournit la valeur de k_1. Nous trouvons $k_1 = 5{,}5.10^{-3}$ s.$^{-1}$.

Afin de confirmer ces résultats obtenus à l'aide des vitesses expérimentales, nous avons utilisé le calcul sur ordinateur pour résoudre l'ensemble des équations différentielles régissant le système suivant :



avec $Vo_2 = k_1 [MoO(dtc)_2]$

Les équations différentielles utilisées sont données dans l'annexe 2.2.1.

Ce calcul fournit directement la quantité d'oxygène absorbée, qui est déterminée expérimentalement d'une manière bien plus précise que les vitesses. En prenant pour K et k_1 les valeurs déterminées plus haut les courbes d'absorption ainsi calculées sont en bon accord avec les courbes expérimentales -figure 27. Nous pouvons considérer que l'oxydation du complexe dinucléaire en complexe dioxo se fait par l'intermédiaire du complexe $MoO(dtc)_2$ qui réagit avec l'oxygène moléculaire. La concentration en $MoO(dtc)_2$ et par conséquent la cinétique de son oxydation seraient contrôlées thermodynamiquement par l'équilibre de dismutation de l'espèce dinucléaire.

b) Oxydation de solutions de $MoO(dtc)_2$

Pour confronter l'hypothèse précédente à des conditions de concentrations initiales différentes nous avons dans cette partie examiné la compatibilité du système proposé avec les courbes d'absorption d'oxygène en fonction du temps pour des solutions de $MoO(dtc)_2$.

La figure 30 montre les courbes d'absorption d'oxygène à 42°C, sous une pression partielle d'oxygène de 756 Torr, pour des concentrations initiales en complexe monoxo allant de $10,4.10^{-3}$ à 22.10^{-3} mol.l.$^{-1}$. Les vitesses d'absorption sont représentées sur la figure 31. Le résultat du calcul des concentrations en $MoO(dtc)_2$ et les vitesses sont données dans le tableau XIX. Nous voyons, que les vitesses ne se déduisent pas d'une manière simple de l'absorption, ni par conséquent de la concentration analytique en $MoO(dtc)_2$ pour un avancement donné.

Comme pour les solutions de complexe dinucléaire, nous pouvons calculer la concentration théorique en $MoO(dtc)_2$ en fonction de la quantité d'oxygéne absorbée Q et de la concentration initiale en complexe a. Le bilan en molybdène et en oxygène oxo se traduit par :

$$x + y + 2z = a$$

$$x + 2y + 3z = a + 2Q$$

En combinant ces deux relations :

$$z = a - 2Q - x$$

$$y = 4Q + x - a$$

La relation traduisant l'équilibre devient alors :

$$x\,(4Q + x - a) = K\,(a - 2Q - x)$$

L'équation permettant de calculer x sera :

$$x^2 + (4Q - a + K)\,x + K\,(2Q - a) = 0$$

L'examen de la figure 32 nous permet de constater que les vitesses d'absorption d'oxygène sont proportionnelles aux concentrations calculées pour $MoO(dtc)_2$. La pente de la droite est proche de celle trouvée lors de l'étude précédente. Les vitesses s'exprimeront par la relation $Vo_2 = k_1[\,MoO(dtc)_2]$ avec $k_1 = 5,6.10^{-3}$ mol.l.$^{-1}$.

La résolution à l'aide d'un ordinateur des équations différentielles régissant le système réactionnel conduit à des courbes d'absorption très proches des courbes expérimentales (voir figure 30 et annexe 2.2.1). La validité de l'analyse précédente est ainsi corroborée.

Sans pour autant éliminer complètement l'oxydation directe de $Mo_2O_3(dtc)_2$ il apparaît donc que la formation de complexe $MoO_2(dtc)_2$ se fait essentiellement par la fixation d'oxygène moléculaire sur l'espèce mono-oxo.

FIGURE 30 - OXYDATION DE Mo O $(dtc)_2$

Courbes $Q_{O_2} = f$ (temps)

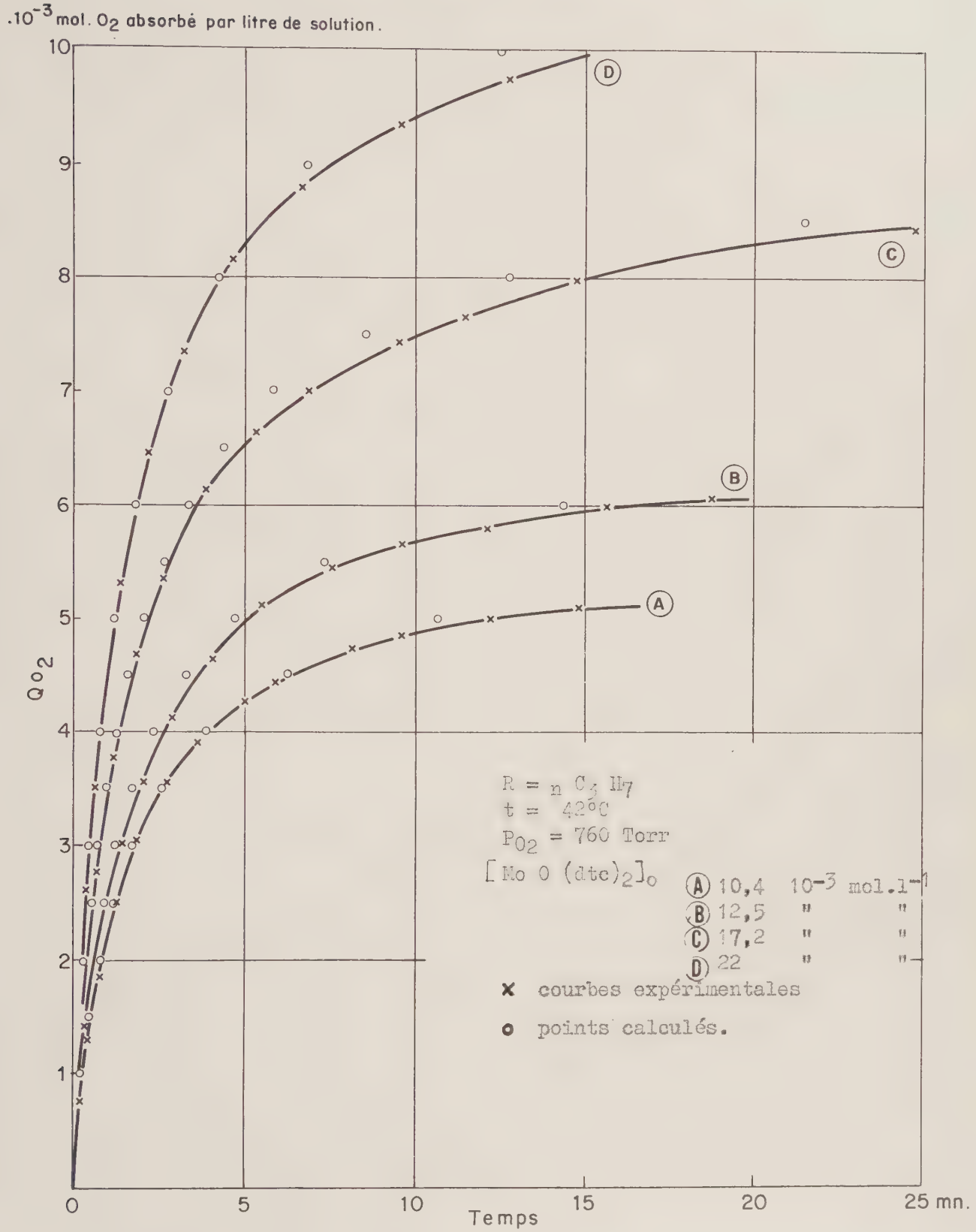
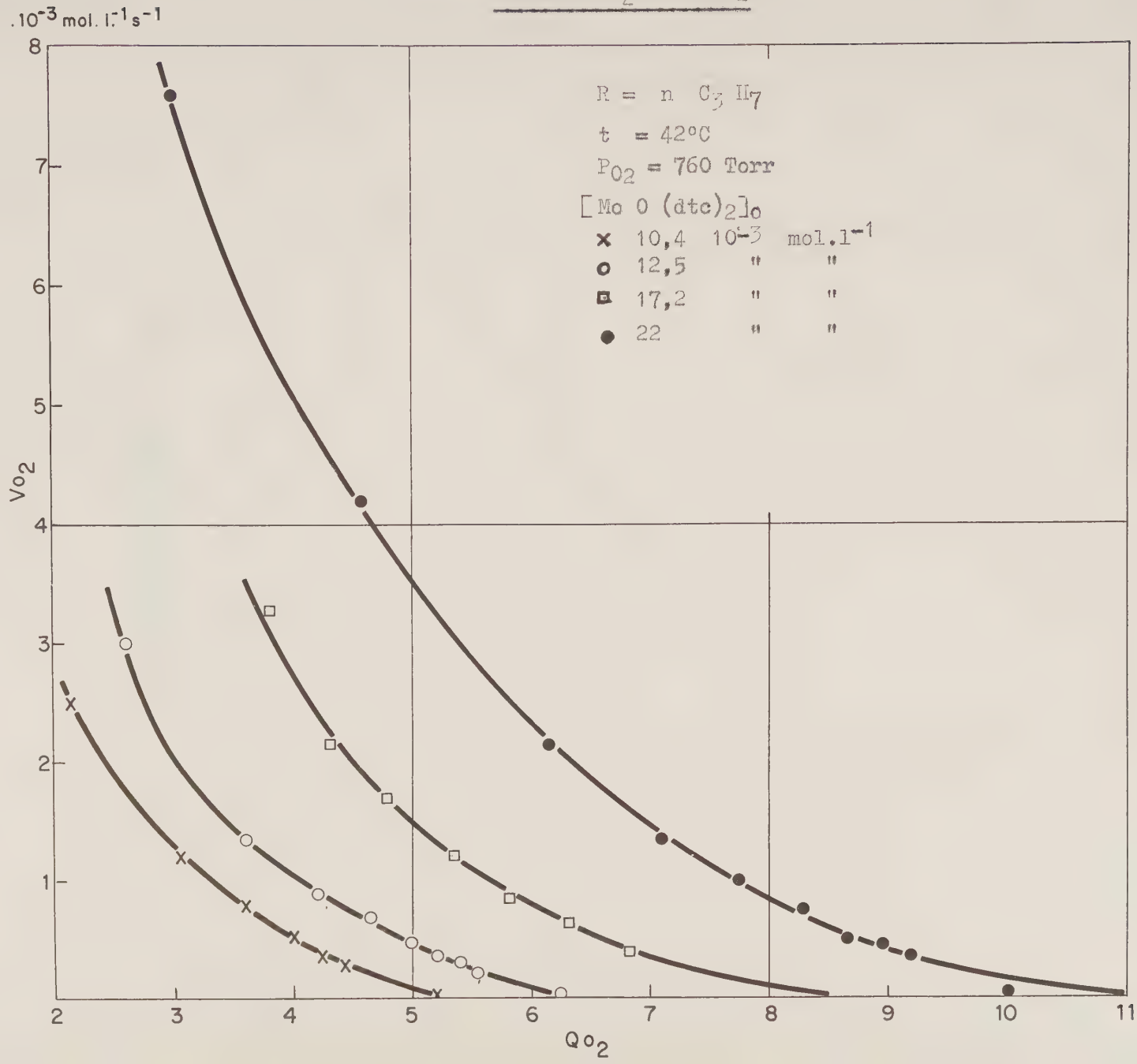


FIGURE 31. OXYDATION DE Mo O(dtc)$_2$

courbes $Q_{O_2} = f(V_{O_2})$



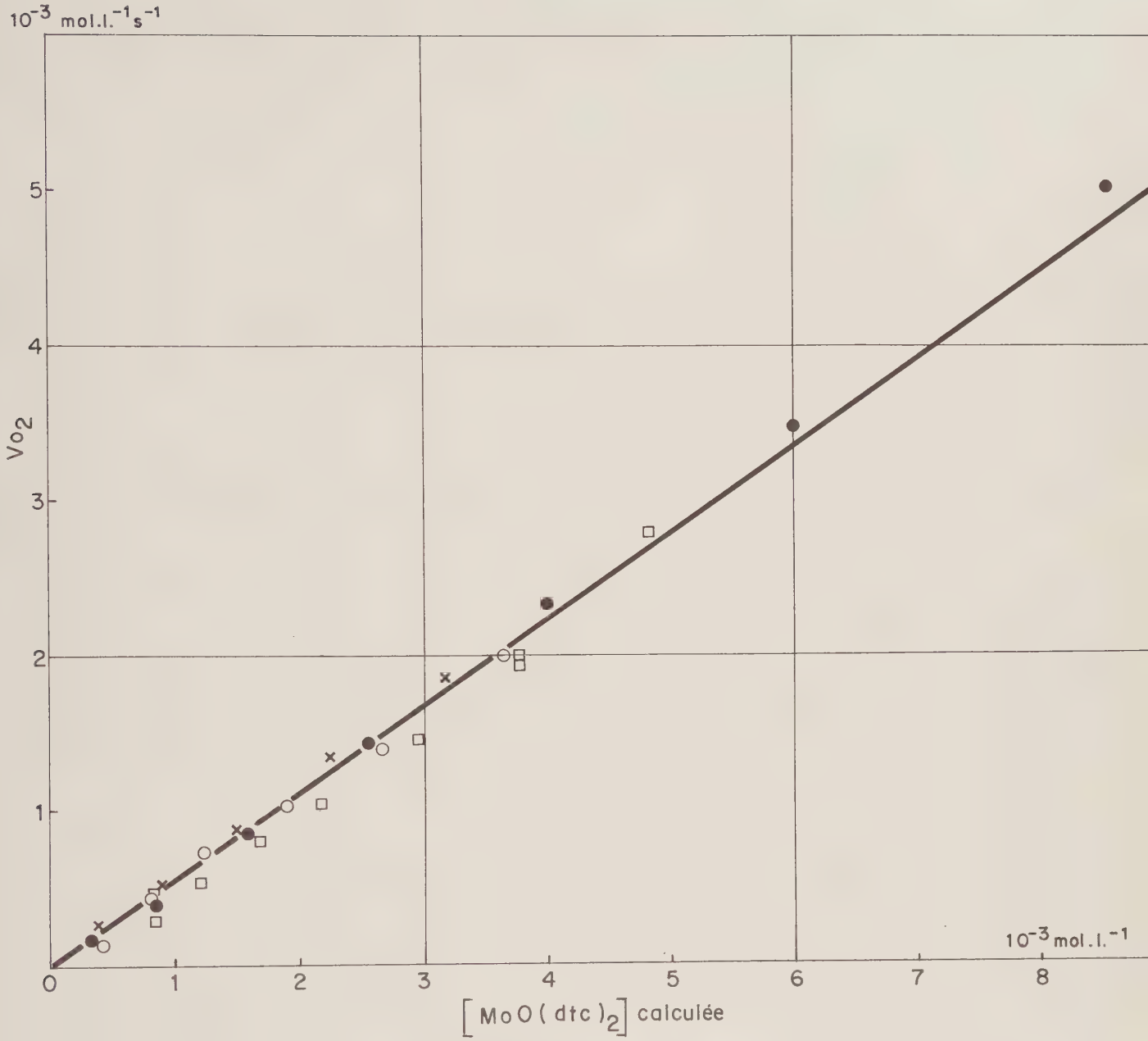


FIGURE 32. OXYDATION DE Mo O(dtc)$_2$

[Mo O (dtc)$_2$]$_{cal}$ = f (V_{O_2})

R = n C_3 H_7
t = 42°C
P_{O_2} = 760 Torr

[Mo O (dtc)$_2$]$_o$

× 10,4 10^{-3} mol.l^{-1}
● 12,5 " "
□ 17,2 "
○ 22 " "

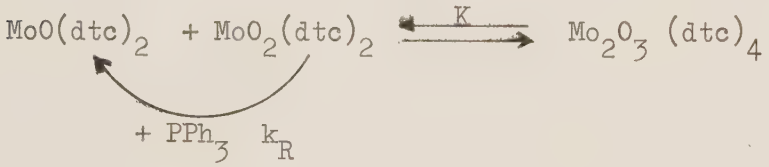
TABLEAU XIX

OXYDATION DE SOLUTIONS DE $MoO(dtc)_2$

$[MoO(dtc)_2]$ analytique	Q	$[MoO(dtc)_2]$ calculée	Vo_2
$10,4.10^{-3}$ mol.l.$^{-1}$	$2,0.10^{-3}$ mol.l.$^{-1}$	$4,32.10^{-3}$ mol.l.$^{-1}$	$1,86.10^{-5}$ mol.l^{-1}s^{-1}
	2,5 "	3,18 "	1,27 "
	3,0 "	2,24 "	0,87 "
	3,5 "	1,49 "	0,52 "
	4,0 "	0,91 "	0,26 "
	4,5 "	0,40 "	
12,5 "	3,0 "	3,64 "	2,00 "
	3,5 "	2,68 "	1,43 "
	4,0 "	1,91 "	1,04 "
	4,5 "	1,29 "	0,73 "
	5,0 "	0,81 "	0,45 "
	5,5 "	0,43 "	0,23 "
17,2 "	4,0 "	4,83 "	2,80 "
	4,5 "	3,81 "	2,00 "
	5,0 "	2,95 "	1,50 "
	5,5 "	2,19 "	1,10 "
	6,0 "	1,67 "	0,80 "
22,0 "	4,0 "	8,55 "	5,10 "
	5,0 "	6,00 "	3,50 "
	6,0 "	4,00 "	2,35 "
	7,0 "	2,55 "	1,45 "
	8,0 "	1,54 "	0,85 "
	9,0 "	0,85 "	0,40 "
	10,0 "	0,36 "	0,18 "

3.2.4 Réduction de solutions de $MoO_2(dtc)_2$ par la triphénylphosphine

Afin de préciser les paramètres cinétiques des étapes de réduction des complexes, nous avons examiné la réduction de solutions de complexes $MoO_2(dtc)_2$ par la triphénylphosphine en absence d'oxygène. Nous avons travaillé sous atmosphère d'argon et les réductions ont été suivies par dosage infra rouge des groupements oxo et de l'oxyde de phosphine. Dans les différentes formes du catalyseur les groupes oxo présentent une absorption à 915cm^{-1} et 885cm^{-1} pour $MoO_2(dtc)_2$, 925cm^{-1} pour $Mo_2O_3(dtc)_4$, 968cm^{-1} pour $MoO(dtc)_2$. L'oxyde de triphénylphosphine présente quant à lui une absorption à 713cm^{-1}. L'emploi de cette technique de dosage nécessite des concentrations relativement élevées. Ceci ne permet pas de dégénérer l'ordre de l'un des réactifs par l'emploi d'un large excès, car les vitesses seraient alors trop élevées pour que la réaction puisse être suivie. Les composés dont le dosage se révèle le plus satisfaisant après étalonnage sont le composé dinucléaire et à un degré moindre le composé dioxo. Les concentrations employées pour cette étude étaient de $78{,}2.10^{-3}$ et $41{,}8.10^{-3}$ mol.l.$^{-1}$ pour le complexe et de $77{,}8.10^{-3}$ et $56{,}5.10^{-3}$ pour la triphénylphosphine. La figure 33 présente les résultats obtenus. Les expériences ont été conduites sous atmosphère inerte d'argon à 42°C. L'appareillage utilisé est décrit dans la partie expérimentale. Compte tenu de la complexité du système, nous avons résolu numériquement, à l'aide d'un ordinateur, le système d'équations différentielles relatif aux réactions suivantes :



La réaction de réduction est supposée d'ordre un par rapport à la phosphine et au complexe. La vitesse de réduction s'écrira :

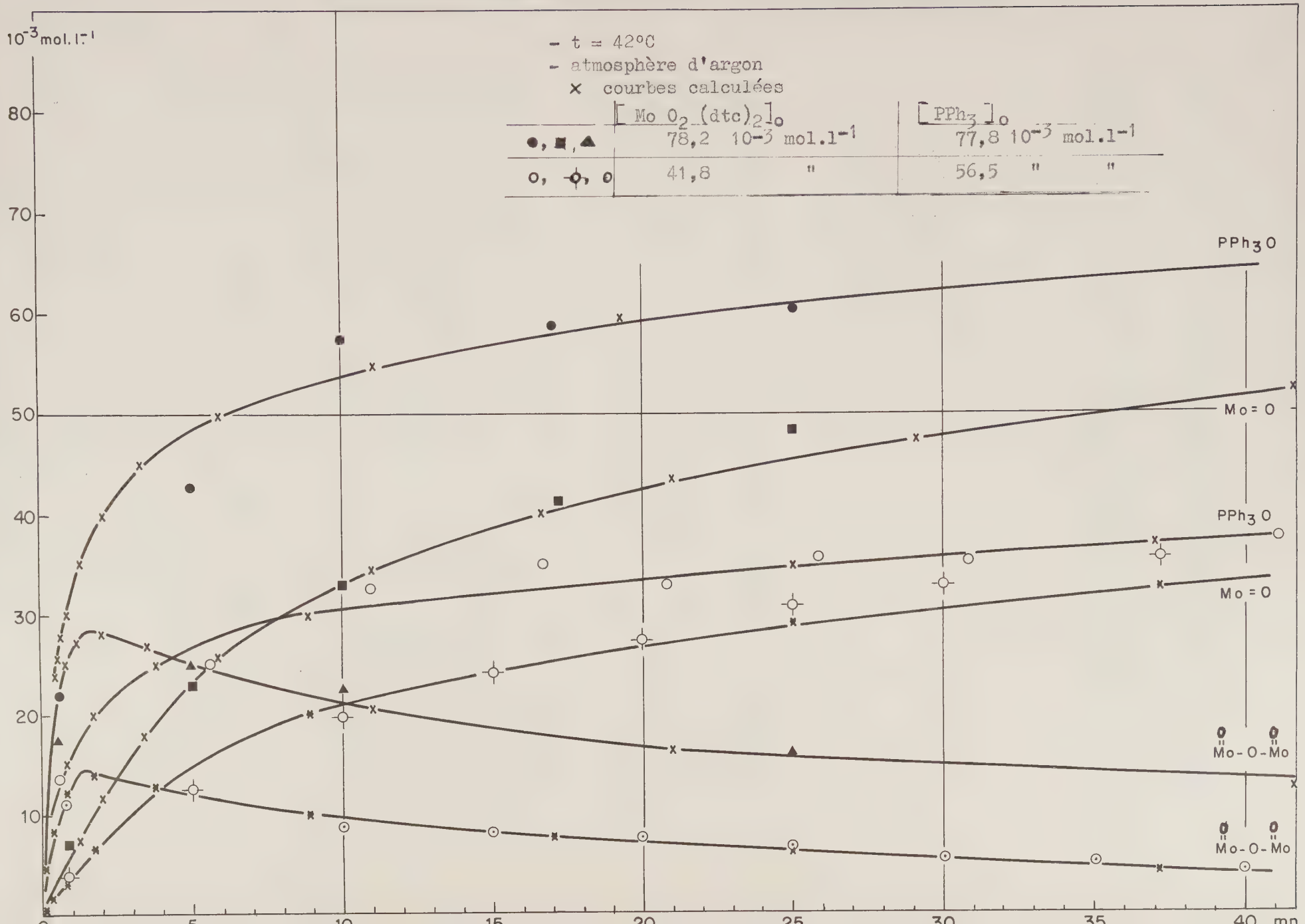
$$Vp = k_R \; [PPh_3] \; [MoO_2(dtc)_2]$$

Les équations différentielles utilisées sont données dans l'annexe 2.2. La figure 33 montre que les résultats sont satisfaisants pour les valeurs des constantes :

$$K = 4.10^{-3} \text{ mol.l.}^{-1}$$

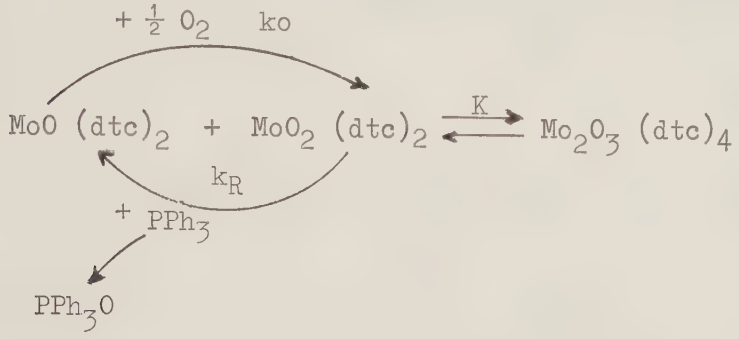
et $$k_R = 0{,}23 \text{ mol.}^{-1} \text{ l.s.}^{-1}$$

FIGURE 33. RÉDUCTION DE $Mo\ O_2\ (dtc)_2$ PAR LA TRIPHENYLPHOSPHINE



3.2.5 Influence de la concentration des différents constituants sur la vitesse d'oxydation catalytique

L'examen des courbes d'absorption d'oxygène lors des oxydations catalytiques n'a pas permis de mettre en évidence des lois cinétiques simples régissant les phénomènes observés. Nous avons proposé au début de cette étude le schéma réactionnel suivant :



Ce schéma traité en utilisant l'hypothèse de l'état stationnaire permet effectivement de calculer les vitesses en fonction de la consommation en oxygène, mais la relation reliant ces deux grandeurs n'est pas simple. La présence des deux complexes réactifs d'un même côté de l'équilibre entraîne la résolution d'une équation du second degré par rapport à la concentration en $MoO(dtc)_2$, la consommation d'oxygène figurant comme paramètre de cette équation. L'expression de la vitesse ne se prête pas à une déduction linéaire de la valeur des différentes constantes.

Pour examiner la compatibilité des phénomènes observés dans le cas de la catalyse avec le schéma proposé et des valeurs des constantes trouvées précédemment, nous avons utilisé une simulation mathématique des réactions. Le système d'équations différentielles régissant le système a été résolu numériquement à l'aide d'un ordinateur. Les équations différentielles utilisées sont données dans l'annexe 2.2.Elles sont établies sur la base d'une réaction de réoxydation d'ordre un par rapport au complexe mono-oxo, la constante contenant la concentration en oxygène. La réaction de réduction est considérée comme étant d'ordre un par rapport à la phosphine et au complexe dioxo. Les vitesses d'absorption d'oxygène et de formation d'oxyde de phosphine sont alors :

$$Vo_2 = \frac{1}{2} k'_1 [MoO(dtc)_2] \quad \text{avec} \quad k'_1 = ko\,[O_2]$$

et $$Vp = k_R [PPh_3]\,[MoO_2(dtc)_2]$$

Nous examinerons successivement l'influence de la variation de la concentration en substrat, en catalyseur et en oxygène.

a) Variation de la concentration en phosphine

L'étude de l'influence de la concentration en phosphine a été faite dans les conditions suivantes :

$$Po_2 = 756 \text{ Torr}$$

$$[MoO_2(dtc)_2] = 1{,}25.10^{-2} \text{ mol.l.}^{-1}$$

$$0{,}071 \text{ mol.l.}^{-1} \leq [PPh_3] \leq 0{,}393 \text{ mol.l.}^{-1}$$

Les courbes d'absorption d'oxygène en fonction du temps sont données par la figure 34.

Nous pouvons constater que l'oxyde de triphénylphosphine n'a pas d'influence sur la cinétique de la réaction. Les courbes sont en effet superposables. Ceci confirme les résultats déjà obtenus.

La simulation mathématique des courbes d'absorption d'oxygène conduit à un bon accord avec l'expérience comme le montre la figure 34 pour les valeurs suivantes des diverses constantes déjà définies :

oxydation : $k'_1 = 1{,}1.10^{-2} \text{ s.}^{-1}$

réduction : $k_R = 0{,}23 \text{ mol.}^{-1} \text{ l.s.}^{-1}$

équilibre : $K = 4.10^{-3} \text{ mol.l.}^{-1}$

b) Influence de la concentration en catalyseur

Cette étude a été effectuée dans les mêmes conditions de température et de pression partielle en oxygène que lors de l'étude du paragraphe précédent.

La concentration en triphénylphosphine étant constante et égale à 0,311 mol.l.$^{-1}$; on a fait varier les concentrations en catalyseur de $3{,}88.10^{-3}$ à $47{,}5.10^{-3}$ mol.l.$^{-1}$. Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure 35. En utilisant les mêmes valeurs pour k'_1, k_R et K les courbes théoriques obtenues par le calcul sont très proches des courbes d'absorption expérimentales comme le montre cette figure.

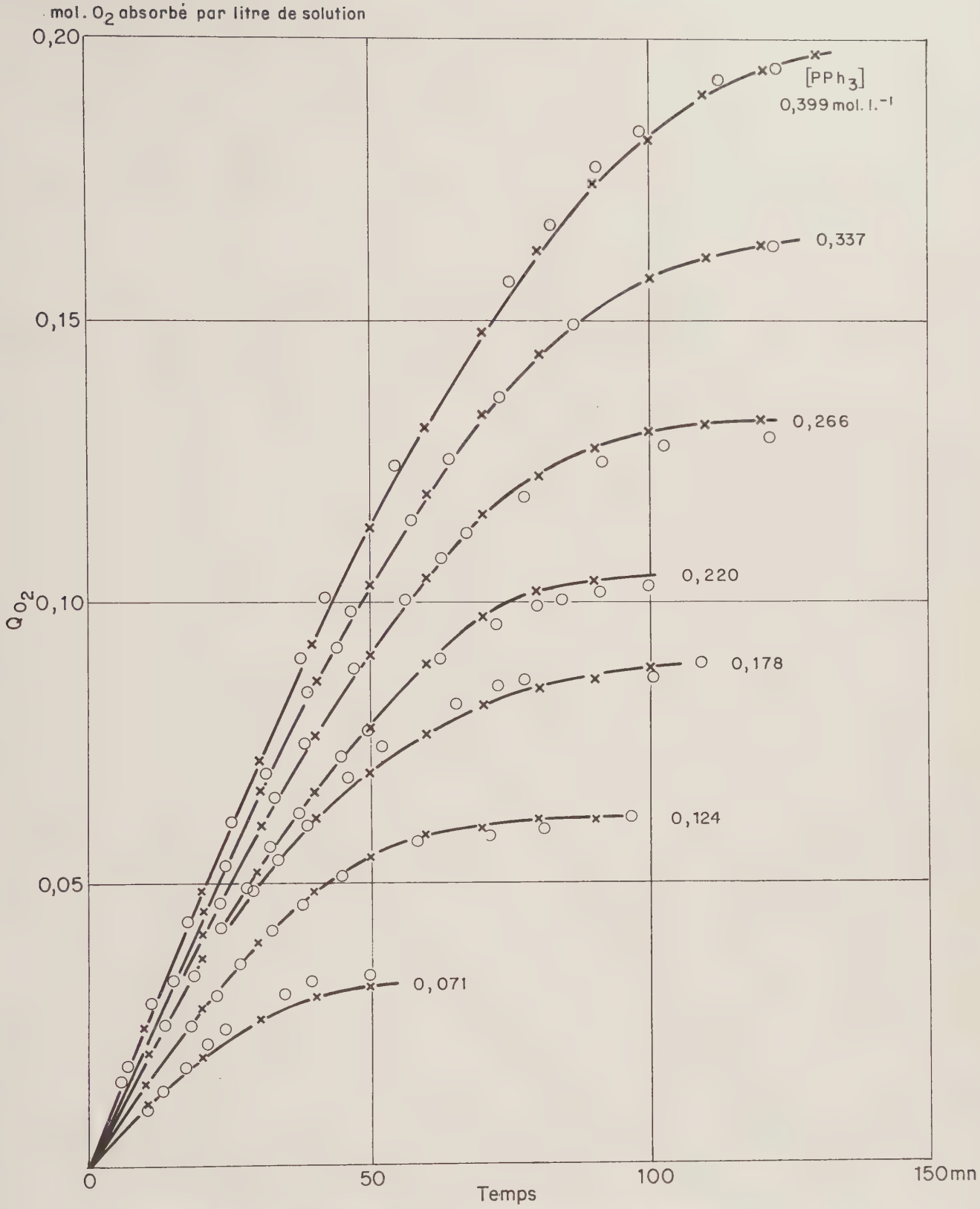


FIGURE 34. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN PHOSPHINE

$R = {}_n C_3 H_7$

solvant orthodichlorobenzène

$t = 42°C$

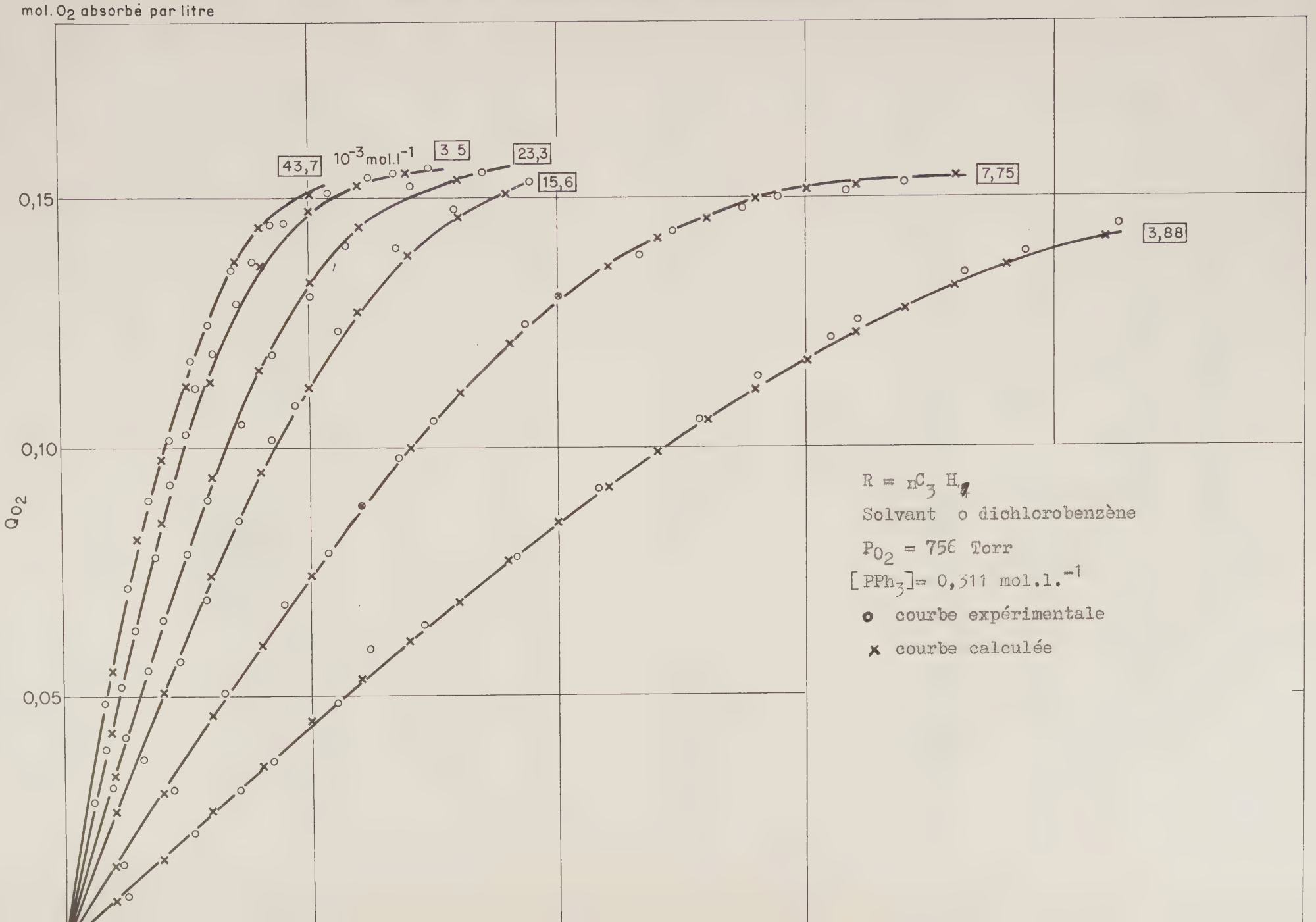
$P_{O_2} = 756$ Torr

$[Mo\ O_2\ (dtc)_2] = 12,5\ 10^{-3}$ mol.$l.^{-1}$

o courbe expérimentale

× courbe calculée

FIGURE 35. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CATALYSEUR



c) Influence de la pression partielle d'oxygène

L'influence de la pression partielle d'oxygène a été étudiée dans les conditions suivantes :

$$[MoO_2(dtc)_2] = 23,2.10^{-3} \text{ mol.l.}^{-1}$$

$$[PPh_3] = 0,311.10^{-3} \text{ mol.l.}^{-1}$$

$$395 \leq Po_2 \leq 1490 \text{ Torr.}$$

Les courbes d'absorption d'oxygène sont représentées figure 36. Lors du calcul des courbes théoriques nous avons conservé les mêmes valeurs pour les constantes soit :

$$k_R = 0,23 \text{ mol.}^{-1} \text{ l.s.}^{-1}$$

et $$K = 4.10^{-3} \text{ mol.l.}^{-1}$$

En prenant pour référence $k'_1 = 1,1.10^{-2} s.^{-1}$ pour $Po_2 = 756$ Torr on a admis, en accord avec la loi de Henry, que les constantes apparentes k'_1 étaient proportionnelle aux pressions partielles d'oxygène. Les courbes théoriques se superposent sensiblement aux courbes expérimentales - figure 36.

3.3 Conclusion

La schéma proposé ne fait intervenir qu'une étape de réduction et une étape d'oxydation. Ces deux réactions sont contrôlées termodynamiquement par l'équilibre de dismutation.

La vérification cinétique de ce schéma fait apparaître :

- l'existence de l'équilibre de dismutation dont la constante peut être déterminée : $K = 4.10^{-3}$ mol.l.$^{-1}$.

- En absence de phosphine les espèces mono-oxo et dinucléaire se réoxydent suivant une cinétique qui peut être expliquée par le schéma proposé. L'intervention de l'équilibre est très nettement mis en évidence par le ralentissement de l'absorption d'oxygène par des solutions de composé dinucléaire en présence de $MoO_2(dtc)_2$ faisant évoluer l'équilibre vers de faibles concentrations en complexe mono-oxo. La constante d'ordre un par rapport à $MoO(dtc)_2$ a été trouvée égale à $k_1 = 5,5.10^{-3} s.^{-1}$.

- En absence d'oxygène les solutions de complexe dioxo oxydent la phosphine. La cinétique de cette oxydation peut être expliquée par le schéma proposé et conduit à une constante d'ordre deux $k_R = 0,23$ mol.$^{-1}$ l.s.$^{-1}$. Il aurait été intéressant de faire une étude similaire à celle de l'oxydation en procédant à des réductions de l'espèce dinucléaire en présence du composé $MoO(dtc)_2$ afin d'avoir une preuve directe de l'intervention de l'équilibre. Cette étude n'a pas pu donner de résultats intéressants, car les écarts entre les courbes théoriques sont trop faibles par rapport à la précision des dosages. (Compte tenu du fait qu'on ne peut ajouter de trop grandes quantités de composé monoxo pour ne pas perturber le dosage des autres complexes.)

- La simulation mathématique du schéma global de la catalyse permet d'interpréter les résultats cinétiques obtenus pour des concentrations variables en phosphine, en catalyseur et en oxygène. Nous retrouvons pour les constantes des valeurs identiques à celles obtenues dans l'étude de chaque réaction composante en remarquant que $2k_1 = k'_1$ (car dans la réaction d'oxydation il faut une molécule d'oxygène pour oxyder deux molécules de complexe).

Nous avions trouvé :

$$k_1 = 5,6.10^{-3} \text{ s.}^{-1}$$

et

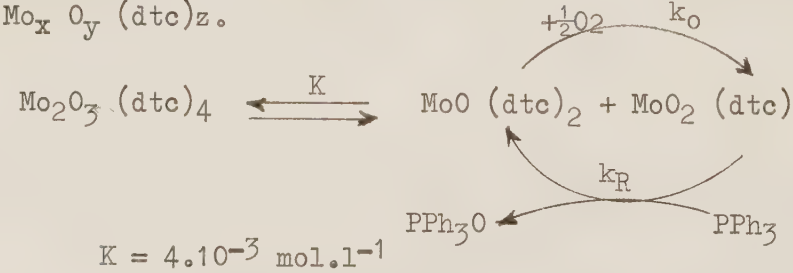
$$k'_1 = 11.10^{-2} \text{ s.}^{-1}$$

pour une pression partielle d'oxygène égale à 756 Torr, soit une concentration en oxygène de $8,1.10^{-3}$.mol.l.$^{-1}$ (annexe 1).

$$k_o = \frac{k'_1}{[O_2]}$$

$$k_o = 1,4 \text{ mol.}^{-1} \text{ l.s.}^{-1}$$

Ces résultats permettent donc de proposer le schéma réactionnel suivant pour expliquer la catalyse de l'oxydation de la triphénylphosphine par l'oxygène moléculaire en présence de complexes du type $Mo_x O_y (dtc)_z$.



avec $K = 4.10^{-3}$ mol.l^{-1}

$k_o = 1,4$ mol.$^{-1}$ l.s.$^{-1}$

$k_R = 0,23$ mol.$^{-1}$ l.s.$^{-1}$

Les vitesses d'absorption d'oxygène et de disparition de phosphine étant :

$$V_{O_2} = \frac{1}{2} k_o [O_2][MoO(dtc)_2]$$

$$V_p = k_R [PPh_3][MoO_2(dtc)_2]$$

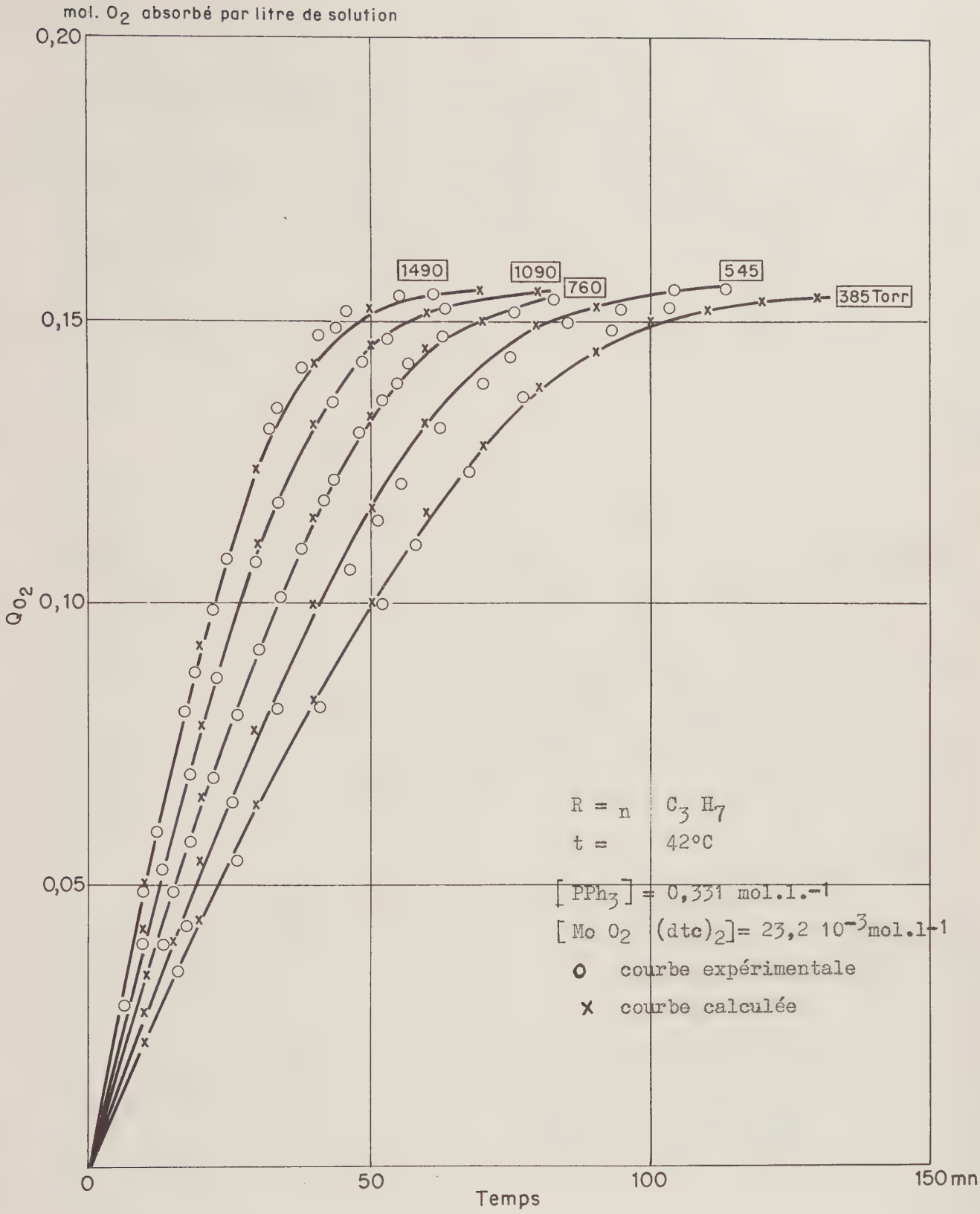


FIGURE 36. INFLUENCE DE LA PRESSION D'OXYGENE P_{O_2}

4. OXYDATION CATALYTIQUE DE LA TRIBUTYLPHOSPHINE

La tributylphosphine est réputée plus oxydable que la triphénylphosphine. Nous même ,comme nous le verrons par la suite, avons constaté ce fait dans la catalyse de l'oxydation de la triphénylphosphine par certains composés du molybdène.Par exemple avec des systèmes utilisant les oxychlorures de molybdène en présence d'isopropylate d'aluminium la vitesse d'oxydation de la tributylphosphine est plus élevée que celle de la triphénylphosphine. Cette phosphine s'oxyde catalytiquement même en absence d'isopropanol et d'isopropylate d'aluminium. Dans le cas de l'utilisation des dithiocarbamates de molybdène nous avons constaté que la tributylphosphine s'oxydait plus lentement.

Ceci pourrait s'expliquer par une réactivité plus faible de la tributylphosphine avec les groupements oxo du molybdène. Mais le phénomène est plus complexe. Le milieu réactionnel violet avec la triphénylphosphine est vert pendant la plus grande partie de la réaction dans le cas de la tributylphosphine. D'autre part si à une solution de triphénylphosphine en cours d'oxydation, nous ajoutons de la tributylphosphine la vitesse d'absorption d'oxygène diminue immédiatement et ceci d'autant plus que la quantité ajoutée est grande -figure 37. Cette observation laisse penser qu'il y a une inhibition de l'activité catalytique par la tributylphosphine dont la réactivité vis à vis des groupements oxo n'est pas en cause. Ceci paraît confirmé par le fait que pour les solutions contenant un mélange de triphénylphosphine et de tributylphosphine cette dernière se transforme plus rapidement en oxyde correspondant et la vitesse d'oxydation croit jusqu'à une valeur égale à celle de la triphénylphosphine seule. La tributylphosphine a alors disparu.

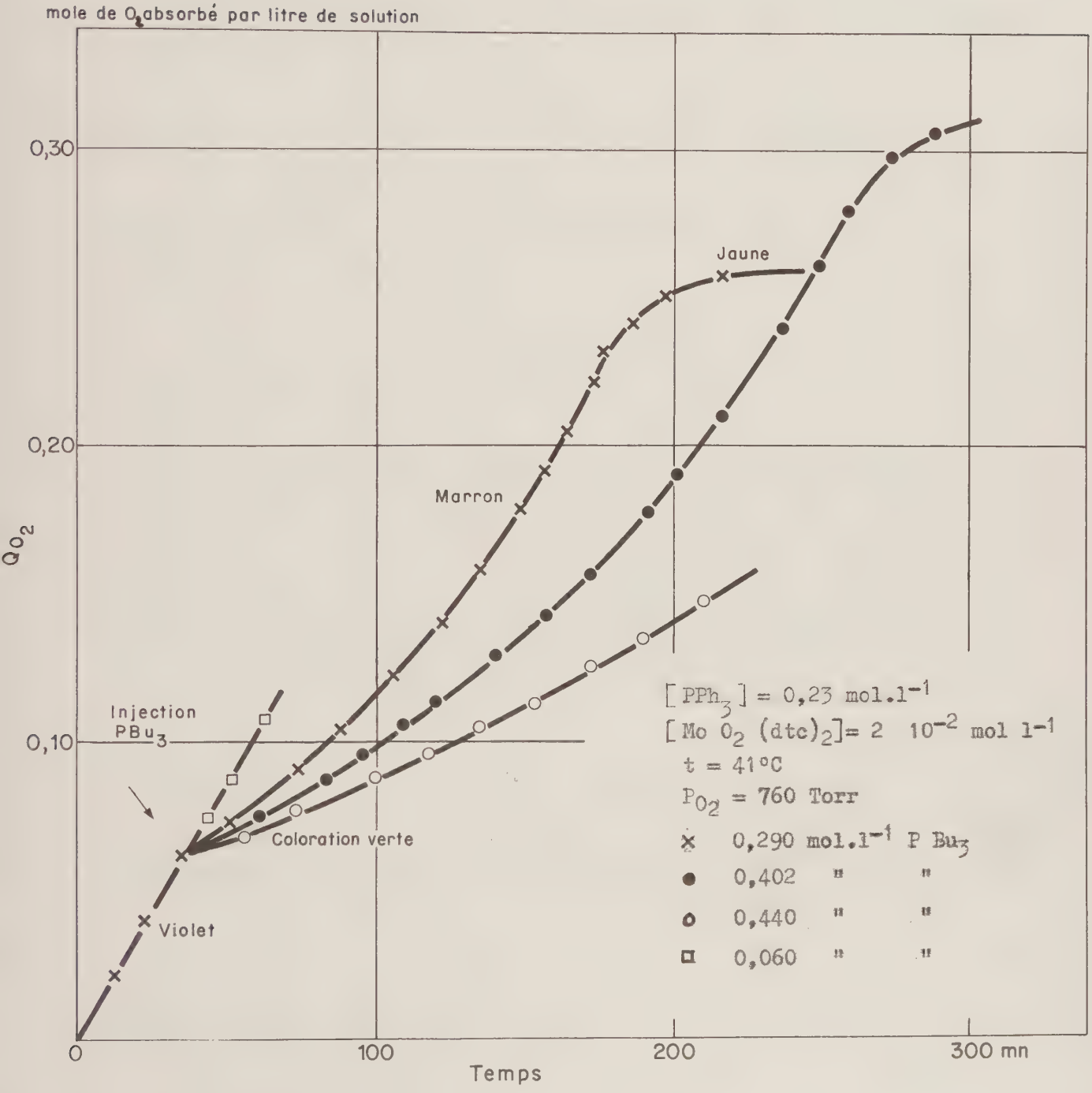
Nous avons examiné l'action de la tributylphosphine sur les différentes formes du catalyseur $MoO(dtc)_2$, $Mo_2O_3(dtc)_4$ et $MoO_2(dtc)_2$. Dans tous les cas en présence d'un excès de phosphine nous obtenons une coloration verte. Avec les composés dioxo et dinucléaire pour la stoechiométrie 1.1 nous obtenons l'espèce $MoO(dtc)_2$ comme dans le cas de triphénylphosphine. Mais cette réaction se poursuit par une interaction entre la phosphine et l'espèce mono-oxo. La présence de tributylphosphine empêche une étude infra rouge dans la zône intéressant les liaisons oxo. Nous avons essayé d'isoler le composé vert de sa solution. Précipité en présence d'un large excès de phosphine, les tentatives d'élimination de l'excès de phosphine par un lavage au pentane conduisent à l'obtention d'un composé rouge que l'on peut identifier à $MoO(dtc)_2$. Nous pouvons donc supposer une réaction du type

$$MoO(dtc)_2 \quad + \quad n\ P\ Bu_3 \longrightarrow MoO(dtc)_2\ (\ P\ Bu_3)_n$$

Les résultats obtenus avec les réactions catalytiques laissent penser que le composé $MoO(dtc)_2\ (P\ Bu_3)_n$ est moins réactif vis à vis de l'oxygène que l'espèce mono oxo rencontrée jusqu'à présent ou est même inactive. Ceci expliquerait le ralentissement observé. Le fait que la réaction s'accélère au fur et à mesure que la tributylphosphine est consommée laisse prévoir une réaction équilibrée :

$$MoO(dtc)_2 \quad + \quad n\ P\ Bu_3 \rightleftharpoons MoO(dtc)(P\ Bu_3)_n$$

FIGURE 37. ACTION DE LA TRIBUTYLPHOSPHINE



5. INFLUENCE DE L'ENTOURAGE DU METAL SUR L'ACTIVITE DES COMPLEXES

Afin d'examiner la nature de la réactivité de la liaison Mo=O des composés de formule générale $MoO_2(dtc)_2$ vis à vis de la triphénylphosphine nous avons modifié les paramètres chimiques de cette molécule. Nous avons utilisé des dialkyldithiocarbamates avec des radicaux alkyle différents. Puis afin d'introduire des effets plus grands, nous avons utilisé d'autre ligands soufrés et chélatants tels les dithiophosphates, xanthates et dithiolate. Enfin nous avons cherché d'autres systèmes dont le point commun était constitué par le fait qu'ils contenaient des groupements Mo=O ou qui étaient susceptibles de fournir de tels groupements.

5.1 Influence du substituant dans les dialkyldithiocarbamates

Des composés de formule générale $MoO_2(dtc)_2$ ont été synthétisés : on a préparé les complexes avec les radicaux :

CH_3, C_2H_5, n C_3H_7 et iso C_4H_9.

L'ion $^-S_2$ C N⬡ conduit aussi au même type de composé. Les homologues avec des substituants tertiaires ou plus lourds n'ont pu être synthétisés.

La figure 38 montre les courbes d'absorption d'oxygène obtenues pour les divers complexes, en maintenant égales les autres conditions (P_{O_2} = 756 Torr, t = 41°C, $[PPh_3]$ = 0,311 mol.l.$^{-1}$ [cat] = 20,1.10^{-3} mol.l.$^{-1}$, solvant o.dichlorobenzène). Nous voyons que le changement des substituants n'entraîne que des variations minimes sur les vitesses. En ce qui concerne le dérivé de la pipéridine, la vitesse initiale est la même mais le catalyseur semble perdre rapidement de son activité et on observe la formation d'un précipité qui correspond à un composé identifiable à

$$Mo_2O_3(S_2CN⬡)_4$$

Ce dernier composé est en effet peu soluble.

Le complexe $MoO_2[S_2CN(CH_3)_2]_2$ insoluble en milieu organique n'a pu être utilisé.

5.2 Coordinats chélatants soufrés

5.2.1 Xanthates

Les xanthates sont des sels très voisins des dithiocarbamates. La structure $^{-}S_2$ C O R de l'ion xanthate permet en effet de synthétiser des complexes du type Mo_2O_3 (S_2C O R)$_4$ (62). Ce complexe est capable d'oxyder la triphénylphosphine sous atmosphère inerte. En présence d'oxygène on n'observe pas de réaction catalytique. Le complexe se dégrade et il n'a pas été possible d'isoler de composé bien défini. Ceci est conforme au fait que les xanthates du type dioxo n'ont jamais été isolés, le molybdène au degré d'oxydation VI oxyderait le coordinat. Cette instabilité rend impossible l'existence d'un cycle catalytique.

Comme avec les dithiocarbamates l'acétate de molybdène peut réagir avec l'ion xanthate. Le produit rouge obtenu a pour formule brute Mo(S_2C O R)$_2$. (Voir partie expérimentale 2.3.5). A l'encontre du résultat obtenu avec les dithiocarbamates ce composé n'est pas sensible à l'oxygène à l'état solide ou en solution. Il ne catalyse pas l'oxydation de la triphénylphosphine.

5.2.2 Dithiophosphates

Les dithiophosphates donnent également des composés Mo O (S_2 PR_2)$_2$ et Mo_2 O_3 (S_2 PR_2)$_4$ (62). Comme pour les xanthates ces complexes ne sont pas capables d'oxyder la phosphine d'une manière catalytique. L'oxydation conduit à une autodestruction des complexes du Mo^{VI}

5.2.3 Thioacides

Les acides thioacétique et thiobenzoïque ne permettent pas d'obtenir les composés souhaités. Il semble qu'il y ait formation de sulfure de molybdène.

5.3 Autres composés "Oxo" du molybdène

5.3.1 Acétate

L'action de l'acétate de sodium sur le dioxychlorure de molybdène MoO_2 Cl_2 conduit à un composé non identifié insoluble et ne réagissant pas avec la phosphine.

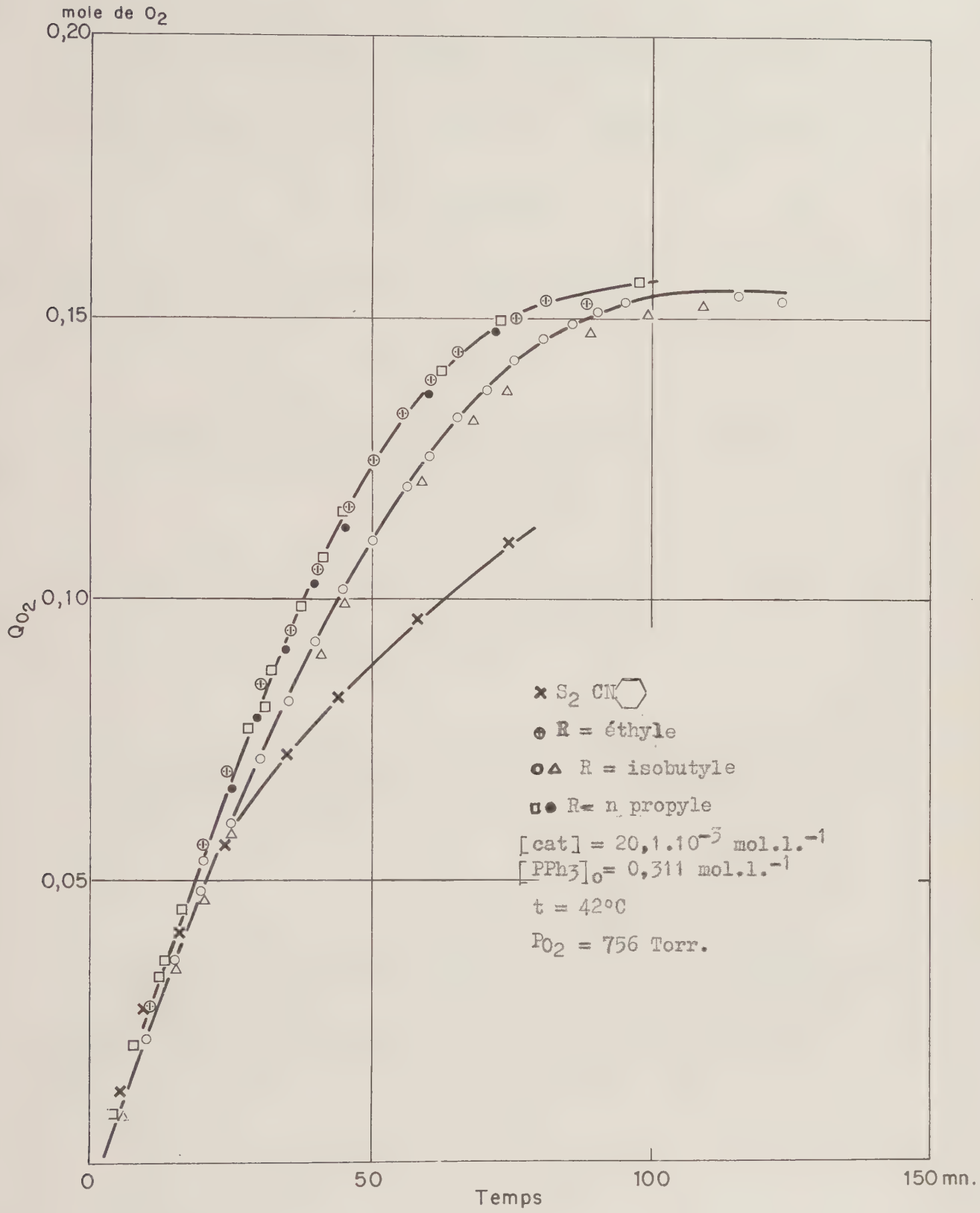


FIGURE 38. INFLUENCE DU SUBSTITUANT R

5.3.2 Acétylacétonates

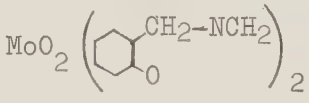
Il existe plusieurs oxydes de molybdène coordinés par de l'acétylacétone de formule $Mo_x\ O_y\ acac_z$ (65) (66). Ces complexes ne catalysent pas l'oxydation de la phosphine par l'oxygène. Seul le composé Mo O_2 $acac_2$ réagit avec la phosphine pour donner de l'oxyde de phosphine et un composé du molybdène non identifiable de couleur bleu non régénérable par l'oxygène.

5.3.3 Hydroxyquinoleïne

Le complexe Mo O_2 (hydroxyquinoleïne)$_2$ est inactif dans l'oxydation de la phosphine. La présence d'oxygène est indifférente.

5.3.4 Base de Schiff

La base de Schiff obtenue par condensation de l'aldéhyde salicylique avec l'éthylénediamine réagit avec le dioxydichlorure de molybdène Mo O_2 Cl_2 dans le tétrahydrofurane pour donner



Le composé ainsi obtenu est très peu soluble.

5.3.5 Oxychlorures

Les oxychlorures de molybdène MoO_2Cl_2 et $MoOCl_4$ ne sont pas capables de catalyser l'oxydation de la triphénylphosphine, que MoO_2Cl_2 peut néanmoins oxyder stoechiométriquement. Cet oxychlorure permet cependant une oxydation catalytique lente de la tributyl-phosphine.

5.3.6 Système chlorure, oxychlorure -isopropanol

Si l'on traite une solution de $MoCl_5$, $MoOCl_4$ ou MoO_2Cl_2 dans le dichloréthane par l'isopropanol nous constatons que ce système présente une activité dans l'oxydation catalytique des phosphines tertiaires. La présence d'un seul produit de réaction Bu_3PO lors de l'oxydation de la tributylphosphine montre que la réaction ne fait pas appel à un processus radicalaire.

Plusieurs constatations peuvent être faites :

- Un temps de pré-réaction semble nécessaire entre le molybdène et l'alcool. Ce temps de pré-réaction peut être d'autant plus court que le composé du molybdène est plus oxygéné.

- L'isopropanol est nécessaire en très large excès, les autres alcools méthanol, éthanol, ter-butanol sont sans effet. Certains phénols donnent des systèmes, dont l'activité décroît très rapidement.

- En général, le système n'est pas capable d'oxyder toute la phosphine présente. En fin de réaction commence à précipiter un composé vert que l'on peut identifier comme étant un mélange de MoO_2Cl_2 PPh_3O et $MoOCl_3$, 2 PPh_3O (67) (68). La proportion de ces deux composés est d'ailleurs variable MoO_2Cl_2, 2 PPh_3O pouvant être obtenu pur. Ces deux composés ne sont pas susceptibles d'oxyder la phosphine.

- Ce système est capable d'oxyder la triphénylphosphine stoechiométriquement sous atmosphère inerte Mo : PPh_3 = 1.1. Le complexe résultant n'a pu être isolé.

- Ce système actif ne présente pas de groupement peroxo ou peroxyde.

Ces constatations laissent supposer que l'activité du système est due à la présence d'un groupe oxo Mo=O et que le cycle catalytique est analogue à celui décrit dans le cas des dithiocarbamates.

5.3.7 Système oxychlorure - isopropylate d'aluminium

Un système un peu semblable consiste à faire réagir $Mo_x\ O_y\ Cl_z$ avec l'isopropylate d'aluminium dans le dichloro éthane.

On peut faire des constatations semblables à celles qui ont été faites pour le système précédent. Cependant, on remarquera que la période d'induction est moins importante et que l'on oxyde totalement la triphénylphosphine sans qu'il y ait formation d'un précipité.

Le maximum d'activité est obtenu pour un rapport Al/Mo égal à trois. Le groupement isopropyle paraît également être indispensable, en effet Al $(OCH_3)_3$ Al $(OtBu)_3$ par exemple ne sont pas actifs. Il semble en être de même pour l'aluminium, l'isopropylate de sodium par exemple ne conduit pas à un système actif.

Ce système plus actif que le système alcool-oxychlorure pourrait faire intervenir des composés bimétalliques molybdène aluminium. Les tentatives pour isoler une forme active ont été faites sans succès.

6. DISCUSSION

Au cours de cette étude sur différents complexes du molybdène nous n'avons pas pu mettre en évidence de formes peroxydiques. Les résultats que nous avons obtenus montrent que l'étape d'oxydation de la phosphine ne nécessite pas la présence de composé peroxo et qu'elle se fait par l'intermédiaire des atomes d'oxygène oxo fixés sur le molybdène.

Les recherches que nous avons effectuées n'ont pas permis de mettre en évidence une réactivité des groupements oxo du molybdène vis à vis des oléfines. Le molybdène se montre beaucoup moins réactif que le chrome qui est connu pour être un réactif oxydant très puissant. Certaines formes oxo du chrome permettent même d'époxyder les oléfines d'une manière stéréospécifique (69).

Dans leur ensemble les radicaux oxo des composés du molybdène au degré d'oxydation VI sont réactifs vis à vis des phosphines tertiaires. Ceci n'est pas général. Par exemple le complexe $MoO_2Cl_2(PPh_3O)_2$ qui n'est que légèrement soluble ne permet pas d'oxyder la phosphine et sa formation pourrait être une des causes, sinon la seule de la perte d'activité des systèmes oxychlorures-isopropanol dans le dichloréthane. La nature des coordinats devrait avoir une influence non négligeable. La forte délocalisation des électrons sur les coordinats chélatants soufrés devrait être favorable aux réactions d'oxydoréduction du molybdène. Ces ligands sont en effet connus pour abaisser les potentiels d'oxydoréduction des métaux (70). Les données infra rouges concernant les vibrations des liaisons oxo ne permettent pas une interprétation de la réactivité de ces groupements.

Le degré d'oxydation du métal influe directement sur la réactivité comme celà était prévisible. En ce qui concerne les dithiocarbamates nous avons montré que la réaction entre le complexe dioxo et la phosphine était bien plus rapide que la réaction éventuelle avec l'espèce dinucléaire. L'espèce mono-oxo quant à elle est stable en présence de triphénylphosphine.

Les complexes oxo du molybdène VI dont nous avons mis en évidence la réactivité sont des complexes dioxo de configuration cis. Cette réactivité parait confirmer l'hypothèse de MITCHELL (71) selon laquelle la présence de deux atomes d'oxygène liés au molybdène entraînerait une certaine labilisation des liaisons du groupe dioxo. Il aurait été intéressant de comparer la réactivité des composés dioxo cis à celle de composés dioxo trans, mais il ne nous a pas été possible de synthétiser ces derniers.

La nature des ligands, outre le rôle qu'elle a sur la réactivité des radicaux oxo, joue également un rôle déterminant dans la possibilité de réalisation d'un cycle catalytique. Un tel cycle nous l'avons vu dans le cas des dithiocarbamates, fait intervenir divers degrés d'oxydation du molybdène qui doivent être stabilisés par le ligand. Ce dernier doit également être suffisamment stable pour ne pas être oxydé.

Dans le cas des acétylacétonates $MoO_2\ acac_2$ et des oxychlorures qui oxydent la phosphine en oxyde correspondant, la forme réduite n'est pas stabilisée et on observe une dégradation des composés en espèces non réactives vis à vis de l'oxygène moléculaire. Dans le cas des dithiophosphates et des xanthates par contre c'est la forme dioxo du molybdène VI qui parait ne pas pouvoir être stabilisée, le ligand étant lui-même oxydé.

La délocalisation électronique des dithiocarbamates permet par contre au vu de l'expérience une stabilisation idéale du molybdène dans ses divers degrés d'oxydation.

Lors des réactions que nous avons étudiées l'espèce mono-oxo qui est très réductrice est en présence du complexe dioxo qui est un oxydant. Il est donc normal qu'il y ait une réaction d'oxydoréduction qui dans ce cas se traduit par une dismutation. Pour les dithiocarbamates de molybdène cette réaction équilibrée permet la possibilité d'une réaction catalytique en ne bloquant pas le cycle par formation irréversible de $Mo_2O_3(dtc)_4$.

Dans le cas de la tributylphosphine nous avons vu que cette phosphine était capable de se coordiner sur une molécule de $MoO(dtc)_2$ et de limiter ainsi la vitesse de réoxydation du molybdène à l'état VI. Il semble donc qu'une insaturation de coordination soit nécessaire pour permettre la réoxydation du molybdène dans son plus bas degré d'oxydation. Ceci est à rapprocher de l'inactivité du complexe Mo O(xanthate)$_2$(pyridine) vis à vis de l'oxygène (64). Nous n'avons pas pu préciser si ce phénomène était dû à une modification électronique du métal par ce coordinat supplémentaire, qui entraînerait une diminution du caractère électro positif ou au fait que le molybdène était à l'état de coordination six, ce qui serait défavorable à une coordination préalable ou à l'approche de la molécule d'oxygène.

IV. CONCLUSION

Nous avons pu dégager deux voies pour l'activation de l'oxygène moléculaire afin de l'incorporer sélectivement à un substrat organique.

Nous avons examiné d'une part les complexes conduisant à la fixation d'une molécule d'oxygène sans dissociation dans le cas des complexes de platine, et, d'autre part à la formation de composés oxo dans le cas des dithiocarbamates de molybdène.

La comparaison de ces systèmes catalytiques permet de voir que le premier système se révèle plus spécifique. Dans le cas du platine on ne peut oxyder que la triphenylphosphine, alors que les dithiocarbamates de molybdène permettent l'oxydation catalytique de diverses phosphines tertiaires.

Les constantes respectives d'oxydation et de réduction des espèces catalytiques dans ces deux systèmes sont les suivantes :

à 30,4°C pour le platine $k_I = 6,7$ mol.$^{-1}$l.s.$^{-1}$ $k_{II} = 0,12$ mol.$^{-1}$l.s^{-1}

à 42°C pour le molybdène $k_o = 1,4$ mol.$^{-1}$l.s.$^{-1}$ $k_R = 0,23$ mol.$^{-1}$l.s^{-1}

Bien que les températures soient différentes, nous pouvons voir que l'espèce réduite du platine est plus réactive vis-à-vis de l'oxygène moléculaire que celle du molybdène. Cette différence de réactivité pourrait s'expliquer par la différence de l'état d'oxydation des deux métaux dans les complexes réagissant avec l'oxygène moléculaire. Pour l'étape de réduction si l'on se rapporte à la disparition des formes les plus oxydées des complexes, nous voyons que les constantes k_{II} et k_R sont du même ordre de grandeur compte tenu de l'écart de température. La réactivité similaire et faible des radicaux oxo et du groupement peroxo semble confirmer les observations qui tendent à montrer que dans le platine on ne peut assimiler les liaisons métal-oxygène aux liaisons des peroxydes minéraux ou organométalliques (33) qui sont des oxydants énergiques.

Dans ces deux systèmes il semble que la présence d'une insaturation de coordination sur l'espèce la plus réduite soit nécessaire pour que la réoxydation soit possible.

Pour obtenir des systèmes plus actifs, il semble qu'il faudra des formes peroxo se rapprochant davantage des composés peroxydiques minéraux, ou alors des oxydes métalliques dans lesquels on devra augmenter encore la réactivité des radicaux oxo.

V. PARTIE EXPERIMENTALE

1. APPAREILLAGE

1.1 Absorption d'oxygène.

Nous avons utilisé un appareil d'oxydation composé d'un réacteur en verre à double paroi. Le réacteur est relié à un manomètre différentiel et à une burette étalonnée contenant l'oxygène. Le réacteur et la burette sont maintenus à température constante par circulation d'un liquide thermostatique. Un barreau magnétique assure une agitation efficace dans le réacteur. L'oxygène consommé est remplacé dans la burette par introduction d'un volume égal de mercure de manière à opérer à pression constante (figure 39).

1.2 Etude de l'équilibre de dismutation par spectrographie U.V

Nous avons utilisé un spectrographe U V PERKIN ELMER du type 402 associé à un amplificateur et à un enregistreur SEFRAM. Les cellules utilisées étaient en quartz, leur épaisseur était de 1 mm. L'introduction des solutions se faisait sous atmosphère inerte d'argon. Les cellules de mesure et de référence étaient maintenues à température constante par ciculation d'eau thermostatée (figure 40).

1.3 Etude des réductions de $MoO_2(dtc)_2$ par dosage infrarouge.

Pour faire cette étude dans les conditions de température requise, nous avons utilisé une cuve à circulation reliée à un réacteur thermostaté. La circulation du milieu réactionnel était assurée par une pompe dont le débit était relativement important par rapport aux volumes hors réacteur (figure 41). Les solutions étaient agitées dans le réacteur par un agitateur à entrainement magnétique. Le soutirage était effectué à l'aide d'une aiguille.

Les cuves utilisées en BrK avaient une épaisseur de 0,5 et 1 mm. L'appareil utilisé : spectrographe PERKIN ELMER de modèle 21.

2. SYNTHESE DES COMPLEXES

2.1 Techniques générales

La plupart des complexes que nous avons étudiés sont sensibles à l'oxygène et à l'humidité. Il nous a donc été nécessaire de prendre certaines précautions en ce qui concerne les solvants et les méthodes de synthèse.

Les solvants ont été distillés sous atmosphère d'argon en présence d'agents desséchants tels que le sodium et P_2O_5. Les distillations ont été effectuées après dégazage. Certains solvants ont été conservés sur tamis moléculaire.

Les synthèses ont été conduites dans des réacteurs permettant l'agitation et la filtration sous atmosphère contrôlée.

2.2 Complexes du platine

2.2.1 $Pt(PPh_3)_4$

Le complexe $Pt(PPh_3)_4$ a été synthétisé suivant la méthode décrite par MALATESTA et CARIELLO (53) à partir de K_2PtCl_4 réduit en présence d'éthanol et de potasse. Cette méthode donne de très bons résultats à condition de veiller lors de l'addition du sel métallique a ce que les solutions se mélangent rapidement en évitant des concentrations locales trop réductrices.

2.2.2 $Pt(PPh_3)_3$

Ce composé a été obtenu par la méthode décrite par MALATESTA et CARIELLO (53) par réduction à l'hydrazine de $PtCl_2(PPh_3)_2$ en présence d'une molécule de phosphine. Le complexe peut être recristallisé

2.2.3 $Pt(PPh_3)_2$

Ce complexe a été synthétisé par la méthode décrite par UGO et collaborateur (48) à partir de $[PtH(PPh_3)_3]HSO_4$

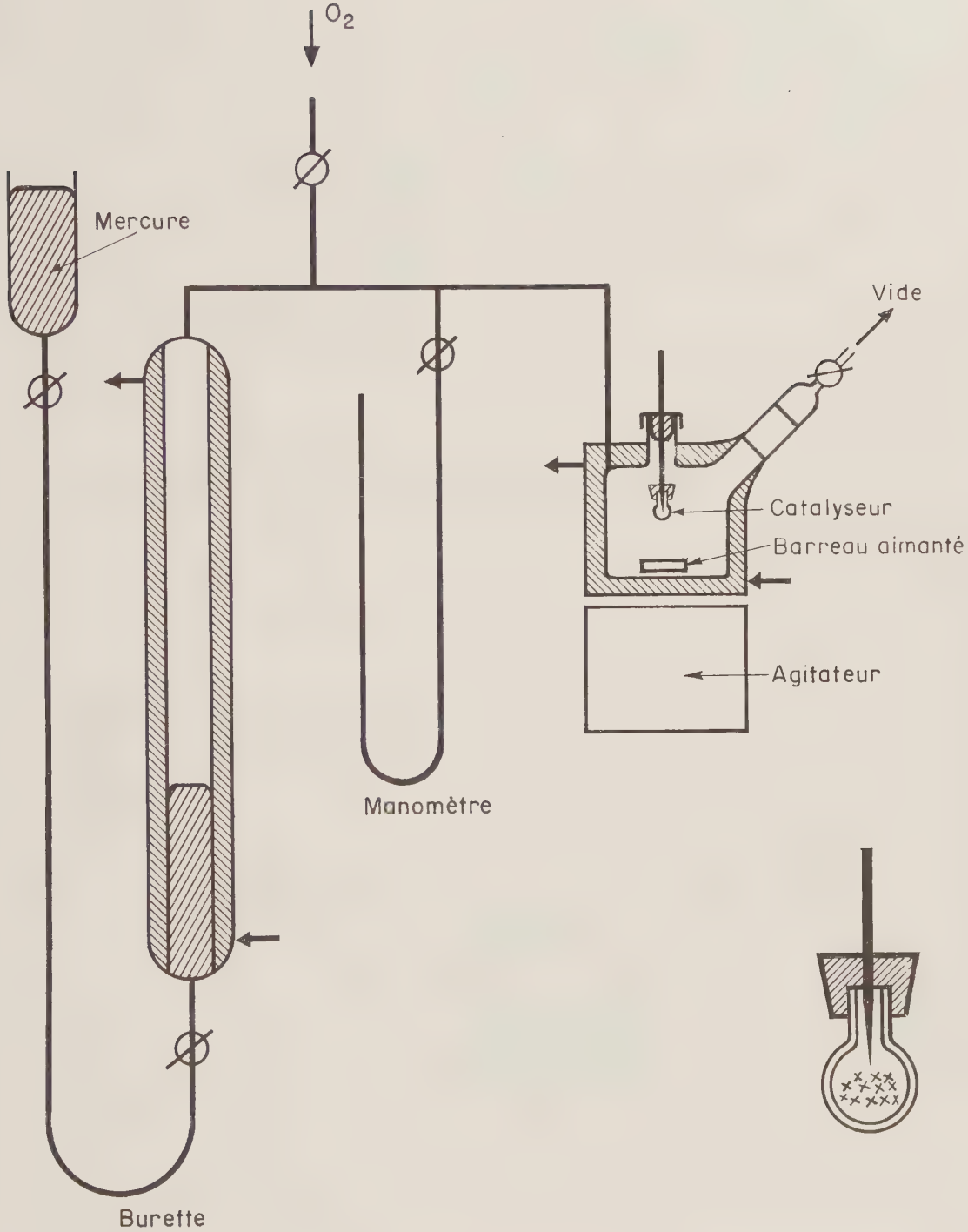


FIGURE 39. REACTEUR D'OXYDATION

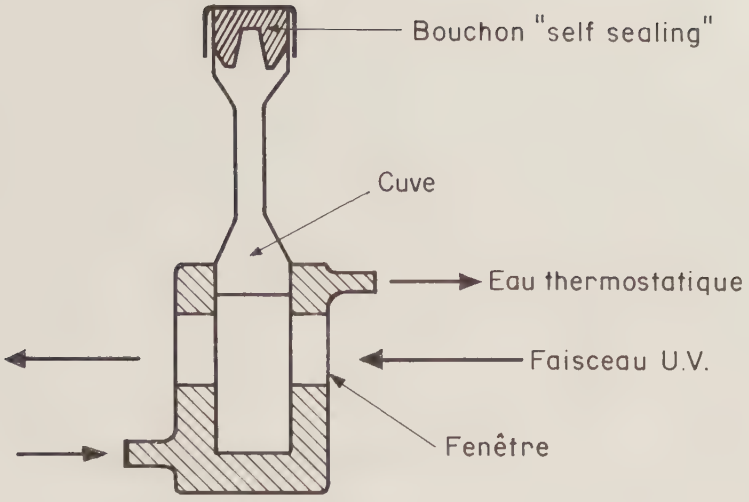


FIGURE 40. DOSAGES PAR SPECTROGRAPHIE UV

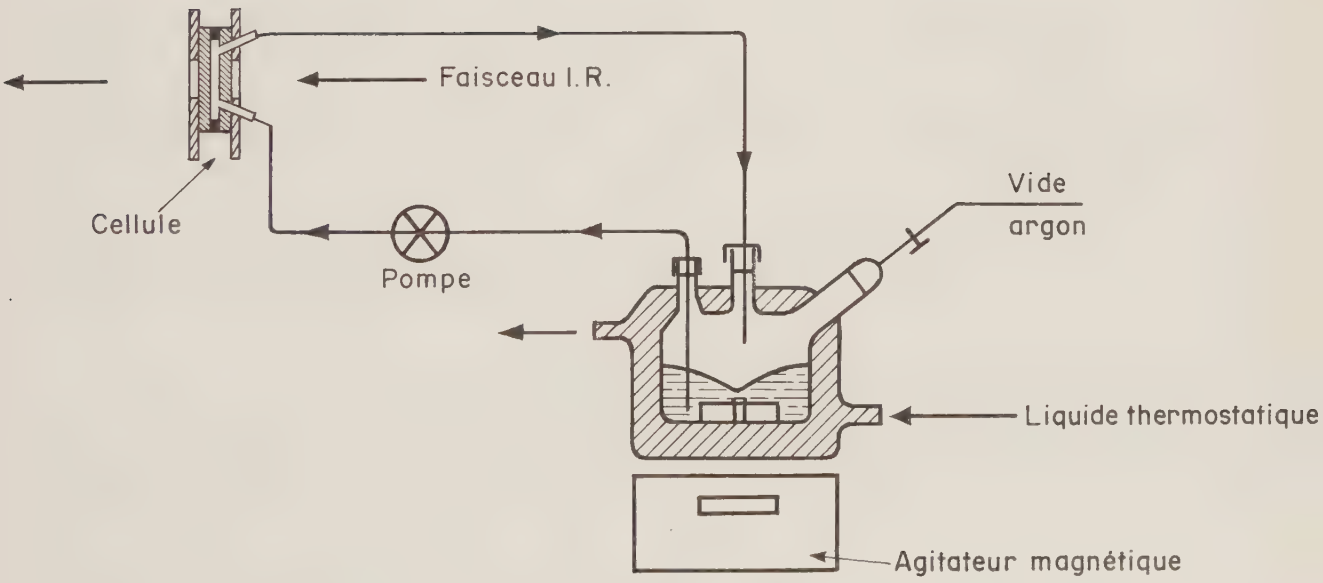


FIGURE 41. DOSAGES PAR SPECTROGRAPHIE IR

2.2.4 $Pt(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2$

Ce complexe a été obtenu par substitution des ligands de $Pt(PPh_3)_4$ par le diphénylphosphinoéthane sous atmosphère d'argon. A 1g. de $Pt(PPh_3)_4$ en solution dans 15 cm^3 de benzène, on ajoute 0,94 g. de $Ph_2 P CH_2-CH_2 PPh_2$ contenus dans 10 cm^3 de benzène. Après une demi-heure d'agitation, le benzène est évaporé sous vide. Le résidu jaune est lavé avec de l'éthanol chaud pour éliminer PPh_3. Nous obtenons 1,03 g. d'une poudre jaune dont l'analyse élémentaire est : Pt, 19,49; C,63,07; H,5,01; P,12,25 (calculé pour $Pt(Ph_2 P CH_2 CH_2 PPh_2)_2$; Pt,19,67;C,62,96; H, 4,84; P,12,41). Ce complexe peut être recristallisé dans un mélange de toluène et de pentane et il est stable vis-à-vis de l'oxygène.

2.3 Complexes du molybdène

2.3.1 $MoO_2(dtc)_2$

Ces complexes ont été synthétisés par la méthode décrite par MOORE ET LARSON (60).

2.3.2 $Mo_2O_3(dtc)_4$

Deux méthodes ont été utilisées pour obtenir ce complexe.

Des solutions de $MoO_2(dtc)_2$ ont été réduites par la triphénylphosphine sous atmosphère d'argon. A une solution de 4 g. de $MoO_2(S_2 CN\ n\ prop_2)_2$ (0,83 m mol.) dans le benzène on ajoute 1,09 g. de triphénylphosphine (0,42 m mol.) dans 10 cm^3 de benzène. La solution devient immédiatement de couleur violette. Après quatre heures de réaction, le solvant est évaporé sous vide. Le résidu violet est lavé à l'éthanol pour éliminer l'oxyde de phosphine.On peut aussi procéder à une séparation chromatographique sur colonne d'alumine en utilisant un mélange de benzène et de pentane comme éluant. Cette méthode entraîne cependant une diminution des rendements.

Le composé violet obtenu après lavage ou chromatographie peut être cristallisé dans un mélange de toluène et d'alcool. L'analyse élémentaire donne les résultats suivants : Mo, 20,19; C, 35,50; H, 5,47, N, 5,97; O, 5,15; S, 27,31. (Calculés pour $Mo_2O_3(S_2CN\ n\ propyl_2)_4$: Mo, 20,34; C,35,59; H, 5,93; N,5,93; O, 5,09; S,27,12).

Nous avons également utilisé la technique décrite par MITCHELL et Collaborateur (64).

2.3.3 $Mo\ O(dtc)_2$

Le composé $Mo(S_2CN$ n propyl$)_2$ a été synthétisé de la manière décrite par MITCHELL et JOWITT (65). Il faut cependant faire une remarque sur la description du mode opératoire utilisé par ces auteurs. Nous n'avons pu obtenir le composé désiré que si le début de la réaction est effectuée en présence d'oxygène, sinon le composé intermédiaire $Mo_2\ O_3\ (S_2$ CN n propyl$_2)_4$, ne se forme pas.

Nous avons également utilisé le pouvoir réducteur de la triphénylphosphine ou de la tributylphosphine pour réduire le composé $Mo\ O_2(S_2CN$ n propyl$_2)_2$.

A 5 g. de $Mo\ O_2(S_2$ CN n propyl$_2)_2$ (1,04 m mol.) en solution dans 50 cm^3 de benzène on ajoute 3 g. de triphénylphosphine (1,15 m mol.) sous atmosphère d'argon, la solution devient violette puis devient lentement rouge. Après trois heures de réaction la solution est chromatographiée sur une colonne d'alumine, en utilisant des mélanges de benzène et de pentane comme éluant. De la fraction colorée rouge, on peut obtenir des cristaux rouges dont l'analyse élémentaire et le spectre infra rouge correspondent à ceux du composé $Mo\ O\ (S_2$ CN n propyl$_2)_2$: Mo, 20,54; C,36,11; H, 6,14; N,6,08; 0,3,60; S, 27,49, (calculés : Mo,20,69; C, 36,21; H, 6,03; N, 6,03; O, 3,46; S, 27,58).

La réaction avec la tributylphosphine utilisée stoechiométriquement conduit à une solution brune. Après évaporation le résidu visqueux est traité par le pentane. Il se forme alors un précipité rose, qui est lavé et recristallisé dans un mélange de toluène et de pentane. Le composé obtenu est identique aux composés obtenus précédemment.

Ces méthodes de réduction peuvent être utilisées avec des substituants R variés : éthyle, isobutyle, pipéridyl.

2.3.4 $\left[Mo\ S\ (SCN\ n\ prop_2)\ (S_2\ CN\ n\ prop_2)\right]_2$

Ce complexe est obtenu par déplacement de l'ion acétate par l'ion dithiocarbamate dans l'acétate de molybdène décrit par WILKINSON et collaborateur (59).

A 3,2 g. d'acétate de molybdène II on ajoute une solution de 9,5 g. de $N\ H_2(n\ prop)_2\ S_2\ CN(n\ prop)_2$ dans 50 cm^3 d'éthanol. La réaction est effectuée sous atmosphère inerte. Après trois heures la solution est filtrée. On peut isoler un précipité vert que l'on lave avec de l'éthanol puis avec une petite quantité de benzène. Le composé est ensuite mis en solution dans un minimum de toluène et on filtre pour éliminer l'acétate qui n'a pas réagi. Au filtrat on ajoute du pentane et l'on refroidit lentement. On obtient des cristaux d'un vert très foncé

dont l'analyse élémentaire est la suivante : Mo,21,48; C,37,70; H, 6,11; N,6,16; S,28,55 (calculé pour $[Mo\ S\ (SCN\ n\ prop_2)\ (S_2\ CN\ n\ prop_2)]_2$: Mo, 21,42; C,37,51; H, 6,25; N,6,25; S,28,57).

L'examen du spectre infra rouge montre l'apparition d'une bande intense à 1411 cm^{-1} et le dédoublement de certaines bandes correspondant aux bandes d'absorption des vibrations (C) CN et CS.

VII. ANNEXES

I. DETERMINATION DE LA SOLUBILITE DE L'OXYGENE DANS LES SOLVANTS

L'appareillage utilisé est celui qui nous a servi pour suivre les absorptions d'oxygène lors des réactions d'oxydation. Le solvant dégazé est placé sous vide dans le réacteur sans agitation. L'atmosphère d'oxygène est alors rétablie. L'agitation est mise en marche et le solvant absorbe l'oxygène. Le volume d'oxygène nécessaire pour rétablir la pression est mesuré à l'aide de la burette étalonnée. Ce volume correspond à la quantité de gaz dissout dans le solvant.

Nous avons trouvé une solubilité de $8,1.\ 10^{-3}$ mol.l^{-1} à 30,5°C pour l'oxygène dans le chlorobenzène. La solubilité dans l'orthodichlorobenzène est sensiblement identique.

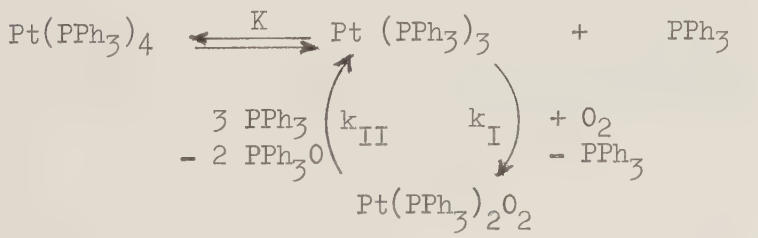
2. SIMULATION MATHEMATIQUE DES CINETIQUES

Certaines réactions nous ont amené à utiliser un ordinateur pour effectuer la simulation mathématique des phénomènes cinétiques observés. Le but de ces calculs est de permettre la vérification des schémas réactionnels lorsque l'intégration mathématique rigoureuse est impossible ou conduit à des résultats trop complexes pour être exploités. Le programme utilisé fait appel à la méthode RUNGE-KUTTA de résolution des équations différentielles. Il est associé à une séquence de variation automatique du pas d'intégration. Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur CDC 7600 de la Société FRANLAB.

La mise en oeuvre de ce programme nécessite la connaissance des relations exprimant chacune des dérivées des concentrations en réactifs et produits par rapport au temps en fonction des diverses concentrations.

2.1 Système catalytique $Pt(PPh_3)_4$ - $Pt(PPh_3)_2O_2$

Le schéma réactionnel pour lequel nous nous proposons d'effectuer le calcul des concentrations en fonction du temps est le suivant :



Les constantes k_I et k_{II} sont respectivement les constantes d'ordre deux des réactions d'oxydation du complexe $Pt(PPh_3)_3$ et de réduction de l'espèce $Pt(PPh_3)_2\ O_2$ par la phosphine. Les vitesses d'absorption d'oxygène Vo_2 et de formation de l'oxyde de phosphine Vp seront données par les expressions cinétiques suivantes :

$$\left| \begin{array}{l} Vo_2 = k_I [O_2]\, y \\ Vp = 2\, k_{II}\, w\, z \end{array} \right.$$

Le catalyseur est introduit sous forme de $Pt\ (PPh_3)_4$. La concentration analytique en platine sera notée :

$$[Pt]_{anal} = a$$

Pour les différentes concentrations et leurs dérivées par rapport au temps, nous utiliserons les notations suivantes :
Q consommation d'oxygène moléculaire.

$$[Pt\ (PPh_3)_4] = x \qquad \frac{dx}{dt} = X$$

$$[Pt\ (PPh_3)_3] = y \qquad \frac{dy}{dt} = Y$$

$$[Pt\ (PPh_3)_2\ O_2] = z \qquad \frac{dz}{dt} = Z$$

$$[PPh_3] = w$$

$$[PPh_3]_o = p$$

$$[PPh_3O] = s$$

et $\quad T = k_I [O_2]\, y$

$\quad\ U = k_{II}\ z\ w$

Pour établir le système d'équations différentielles relatif à l'ensemble des réactions, nous allons écrire les bilans en platine, en phosphore et en oxygène oxo. Nous obtenons les expressions suivantes :

- pour le platine $x + y + z = a$
- pour le phosphore $4x + 3\,y + 2\,z + w + s = 4\,a + p$
- pour l'oxygène oxo $s + 2\,z = 2\,Q$

L'équilibre de dissociation de $Pt(PPh_3)_4$ se traduit par :

$$K\,x = y\,w$$

La différentiation de ces relations conduit à l'ensemble d'équations suivant :

$$\left|\begin{array}{l} X + Y + Z = 0 \\ 4X + 3Y + 2Z + W + 2U = 0 \\ 2U + 2Z = 2T \\ K\,X = y\,W + w\,Y \end{array}\right.$$

Pour pouvoir exploiter numériquement ces équations, il nous faut exprimer X, Y, Z et W en fonction des concentrations x, y, z et w. Nous obtenons ce résultat par résolution du système précédent de quatre équations à quatre inconnues. Nous obtenons alors :

$$\left|\begin{array}{l} X = \dfrac{y\,(T - 3U) + w\,(U - T)}{K + w + y} \\ Y = (U - T) - X \\ Z = T - U \\ W = (T - 3U) - X \end{array}\right.$$

avec

$$\left|\begin{array}{l} T = k_I[O_2]\,y \\ U = k_{II}\,z\,w \end{array}\right.$$

Les concentrations initiales nous seront fournies par la résolution du système

$$\left|\begin{array}{l} x + y = a \\ w = y + p \\ Kx = y\,w \end{array}\right.$$

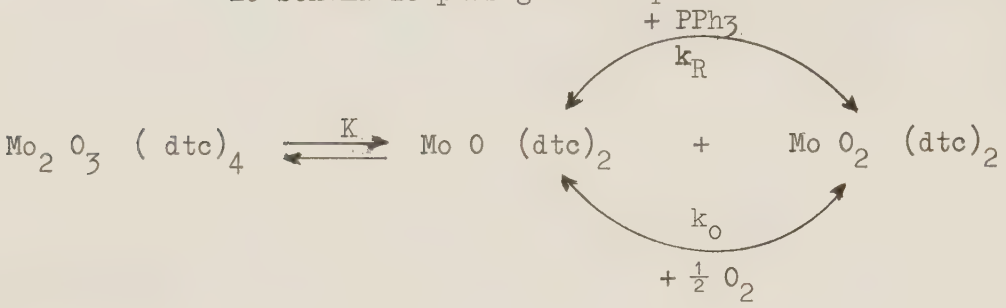
Ces équations traduisent la seule dissociation du catalyseur introduit sous forme de $Pt[PPh_3]_4$ en présence de phosphine. Leur résolution conduit à l'équation :

$$x^2 - (K + 2a + p)\,x + a\,(a + p) = 0$$

Elle nous permet donc de calculer x et par là y et w.

2.2 Réactions mettant en jeu les dithiocarbamates de molybdène

Le schéma le plus général que nous rencontrerons est



Nous supposons les réactions de réduction et d'oxydation d'ordre un par rapport à chacun des réactifs. Si nous appelons Vo_2 et Vp les vitesses d'absorption d'oxygène moléculaire et de disparition de la phosphine nous aurons :

$$Vo_2 = \frac{1}{2} k_o [MoO(dtc)_2][O_2]$$

$$Vp = k_R [MoO_2(dtc)_2][PPh_3]$$

Posons :

$$[MoO(dtc)_2] = x \quad \text{et} \quad \frac{dx}{dt} = X$$

$$[MoO_2(dtc)_2] = y \quad \frac{dy}{dt} = Y$$

$$[Mo_2O_3(dtc)_4] = z \quad \frac{dz}{dt} = Z$$

$$[PPh_3] = w \quad \text{et} \quad [PPh_3]_o = p$$

Nous nommerons a, b et c les quantités respectives de Mo O $(dtc)_2$, $MoO_2(dtc)_2$ et $Mo_2O_3(dtc)_4$ que l'on a introduites par litre de solution.

Appelons Q la quantité d'oxygène absorbée par un litre de solution. Nous poserons également :

$$T = k_o [O_2] x = 2 Vo_2$$

Le bilan en molybdène se traduit par la relation :

$$x + y + 2z = a + b + 2c$$

Le bilan en oxygène oxo s'exprimera par

$$x + 2y + 3z + p - w = a + 2b + 3c + 2Q$$

La constante d'équilibre K est égale à :

$$K = \frac{x\,y}{z}$$

Après différentiation de ces différentes relations nous obtenons le système d'équations suivant :

$$\left|\begin{array}{l} X + Y + 2Z = 0 \\ X + 2Y + 3Z - W = 0 \\ x\,Y + y\,X = K\,Z \end{array}\right.$$

La résolution de ce système d'équation en X, Y et Z nous conduit à :

$$\left|\begin{array}{l} X = -\dfrac{(W + T)(K + 2x)}{K + x + y} \\ Y = \dfrac{(W + T)(K + 2y)}{K + x + y} \\ Z = \dfrac{(W + T)(x - y)}{K + x + y} \end{array}\right.$$

avec

$$\left|\begin{array}{l} T = ko\left[O_2\right] x \\ W = -k_R\, w\, y \end{array}\right.$$

Le système nous permet une résolution numérique. La consommation d'oxygène sera

$$Q = \frac{1}{2}\,(x + y + 3z + p - w - b)$$

Nous allons examiner chacun des cas particuliers que nous avons rencontrés lors de l'étude cinétique et nous définirons les équations utilisées ainsi que les conditions initiales.

2.2.1 Oxydation de $MoO(dtc)_2$

Dans ce cas b et c sont nuls, yo et zo aussi. Il n'y a pas de phosphine donc p et w sont également nuls. Le système se simplifie et s'écrit :

$$T = ko\,[O_2]\,x$$

$$X = -\frac{T\,(K + 2x)}{K + x + y}$$

$$Y = \frac{T\,(K + 2y)}{K + x + y}$$

$$Z = \frac{(W + T)\,(x - y)}{K + x + y}$$

et $xo = a$, $yo = 0$, $zo = 0$

L'expression de l'absorption d'oxygène sera donnée par l'expression :

$$Q = \frac{1}{2}\,(x + 2y + 3z - a)$$

2.2.2 Oxydation de $Mo_2O_3(dtc)_4$ en présence de $MoO_2(dtc)_2$

Les équations différentielles sont les mêmes que dans le paragraphe précédent. Seules changent les contions initiales. Nous aurons xo, yo, zo non nuls et qui vérifieront :

$$xo\ yo = K\ zo$$

$$xo + yo + 2\ zo = b + 2\ c$$

$$xo + 2\ yo + 3\ zo = 2\ b + 3\ c$$

a est nul

b sera nul dans le cas d'une oxydation en absence de composé dioxo. L'absorption d'oxygène s'exprimera par la relation :

$$Q = \frac{1}{2}\,(x + 2y + 3z - 2b - 3c)$$

2.2.3 Réduction de $Mo\ O_2(dtc)_2$

Dans ce cas a, c, xo, zo sont nuls de même que $[O_2]$ nous aurons le système :

$$W = -k_R\ w\ y$$

$$X = -\frac{W(K + 2x)}{K + 2 + y}$$

$$Y = \frac{W(K + 2y)}{K + x + y}$$

$$Z = \frac{W(x - y)}{K + x + y}$$

avec $xo = 0$, $yo = b$, $zo = 0$, $wo = p$

2.2.4 Réaction catalytique

Dans ce cas, le système d'équations différentielles est complet :

$$\begin{cases} T = ko[O_2]x \\ W = -k_R\ w\ y \\ X = -\dfrac{(W + T)(K + 2x)}{K + x + y} \\ Y = \dfrac{(W + T)(K + 2y)}{K + x + y} \\ Z = \dfrac{(W + T)(x - y)}{K + x + y} \end{cases} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} xo = 0 \\ yo = b \\ zo = 0 \\ wo = p \end{cases}$$

dans le cas ou l'espèce catalytique est l'espèce dioxo.

La consommation d'oxygène moléculaire sera fournie par l'expression :

$$Q = \frac{1}{2}(x + 2y + 3z + p - w - b)$$

VII-BIBLIOGRAPHIE

(1) J. HALPERN,
Pure. Appl. Chem., 1969,20,59.

(2) S. CARRA, R.UGO,
Inorg.Chim.Acta,Rev.,1967, 1, 49.

(3) L. VASKA,
Chem.Res. 1968, 1, 335.

(4) J.P. COLLMAN,
Chem.Res., 1968, 1, 136.

(5) R. UGO,
La Chimica e l'Industria, 1969, 51, 1319.

(6) H. MIMOUN,
Deuxième Thèse, Paris, 1970.

(7) J. MASSARDIER,
Inf. Chimiques, 1970,90, 69.

(8) J.P. FRANCK, C. BOCARD, I. SEREE DE ROCH, L.SAJUS,
Rev. Inst. Franc.Pétrole, 1968, 24, 710.

(9) C. BOCARD
Communication personnelle.

(10) M. MORI, J.A WEIL, M. ISHIGURO,
J. Am.Chem.Soc. 1968, 90, 615.

(11) C. FLORIANI, F. CALDERAZZO,
J. Chem.Soc.(A),1969,946.

(12) A.L. CRUMBLISS, F. BASOLO,
J. Am.Chem.Soc.,1970, 92,55.

(13) G.WILKE, H. SCHOTT, P. HEIMBACH,
Angew. Chem. , 1967, 79, 62.

(14) S. OTSUKA, A. NAKAMURA, Y. TATSUNO,
Chem. Comm., 1967, 836.

(15) K. HIROTA, M.VAMAMOTO, S. OTSUKA, A. NAKAMURA, Y. TATSUNO,
Chem.Comm., 1968, 533.

(16) S. OTSUKA, A. NAKAMURA, Y. TATSUNO,
J. Am.Chem. Soc., 1969, 91, 6994.

(17) K.R. LAING, W.R. ROPER,
Chem. Comm., 1968, 1568.

(18) W. GRAHAM, K.R. LAING, C.J.O'CONNOR, W.R. ROPER,
Chem. Comm., 1970, 1272.

(19) J.T. MAGUE, G. WILKINSON,
J. Chem. Soc. (A), 1966, 1736.

(20) M. TAKESADA, H. YAMAZAKI, N. HAGHIARA,
Bull.Chem.Soc. Japan, 196, 41, 270.

(21) C.J. NYMAN, C.E. WYMORE, G. WILKINSON,
J. Chem. Soc. (A), 1968, 561.

(22) L. VASKA,
Science, 1963, 140, 809.

(23) L. VASKA, D.L. CATONE,
J. Am.Chem.Soc.,1966, 88, 5324.

(24) H. VAN GAAL, H.G.A.M. CUPPERS, A. VAN DER ENT,
Chem. Comm., 1970, 1694.

(25) C.D. COOK, G.S. JAUHAL,
Inorg. Nucl. Chem.Letters, 1967, 3, 31.

(26) S.J. LA PLACA, J.A. IBERS,
J. Am. Chem.Soc., 1965, 87, 2581.

(27) J.A. Mc GINNETY, N.C. PAYNE, J.A. IBERS,
J. Am. Chem.Soc., 1969, 91, 6301.

(28) T. KASHIWAGI, N.YASUOKA, N.KASAI, M.KAKUDO,S.TAKAHASHI, N.HAGIHARA,
Chem. Comm.,1969, 743.

(29) J.A. Mc GINNETY, R.J. DOEDENS, J.A. IBERS,
Inorg. Chem., 1967, 6, 2243.

(30) A. NAKAMURA, Y. TATSUNO, M. YAMAMOTO, S.OTSUKA,
J. Am. Chem.Soc., 1971, 93, 6052.

(31) C.D COOK, P.T. CHENG, S.C. NYBURG,
J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 2123.

(32) A. NAKAMURA, Y. TATSUNO, M. YAMAMOTO, S. OTSUKA,
J. Am. Chem. Soc., 1971, 93, 6052.

(33) H. MIMOUN, I.SEREE DE ROCH, L. SAJUS,
Tetrahedron, 1970, 26, 37.

(34) J.P. COLLMAN, M. KUBOTA, J.W. HOSKING
J.Am. Chem.Soc., 1967, 89, 4809.

(35) V.P. KURKOV, J.Z. PASKY, J.B.LAVIGNE
J. Am.Chem.Soc., 1968, 90, 4743.

(36) L.W. FINE, M. GRAYSON, V.H. SUGGS,
J. Organométal. Chem., 1970, 22, 219.

(37) A. FUSI, R.UGO, F.FOX, A.PASINI, S. CENINI,
J. Organométal. Chem., 1971, 26, 417.

(38) R.A. SHELDON,
Chem.Comm.,1971, 788.

(39) C. BOCARD,
Résultats non publiés.

(40) J. BLUM, H. ROSENMAN, E.D. BERGMAN,
Tetrahedron Letters, 1967, 3667.

(41) K. TAKAO, Y. FUJIWARA, T. IMANAKA, S. TERANISHI,
Bull. Chem. Soc.Japan, 1970, 43, 1153.

(42) E.W. STERN,
Chem.Comm., 1970, 736.

(43) C.D. COOK, G.S. JAUHAL,
J. Am. Chem.Soc., 1967, 89, 3066.

(44) J.J. LEVISON, S.D ROBINSON,
Chem.Comm., 1967, 198.

(45) R.W. HORN., E. WEISSBERGER, J.P. COLLMAN,
Inorg. Chem., 1970, 9, 2367.

(46) C.J. NYMAN, C.E. WYMORE, G. WILKINSON,
Chem. Comm., 1967, 407.

(47) C.J. NYMAN, C.E. WYMORE, G. WILKINSON,
J. Chem. Soc. (A), 1968, 561.

(48) R. UGO, F. CONTI, S. CENINI, R. MASON, G.B. ROBERTSON,
Chem. Comm., 1968, 1498.

(49) P.J. HAYWARD, D.M. BLAKE, G. WILKINSON, C.J. NYMAN,
J. Am. Soc., 1970, 92,5873.

(50) P.J. HAYWARD, S.J. SAFTICH, C.J. NYMAN,
Inorg. Chem., 1971, 10, 1311.

(51) P.J. HAYWARD, C.J. NYMAN,
J. Am. Chem. Soc., 1971, 93, 617.

(52) S. TAKAHASHI, K. SONOGASHIRA, N. HAGIHARA,
J. Chem. Soc. Japan, 1966, 87, 610.

(53) L. MALATESTA, C. CARIELLO
J. Chem. Soc., 1958, 2323.

(54) R. UGO, F. CARIATI, G. LA MONICA,
Chem. Comm., 1966, 868.

(55) J.B. BIRK, J. HALPERN, A.L. PICKARD,
Inorg. Chem., 1968, 7, 2672.

(56) J.B. BIRK, J. HALPERN, A.L. PICKARD,
J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 4491.

(57) S.A. BUCKLER,
J. Am. Chem. Soc., 1962, 84, 3093.

(58) J. HALPERN, A.L. PICKARD,
Inorg. Chem., 1970, 9, 278.

(59) T.A STEPHENSON, E. BANNISTER, G. WILKINSON,
J. Chem. Soc., 1964, 2539.

(60) F.W. MOORE, M.L.LARSON,
Inorg. Chem.,1967, 6, 998.

(61) L. RICARD, J. ESTIENNE, R. WEISS,
Communication à paraître.

(62) R. COLTON, G.R. SCOLLARY,
Aust.J. Chem., 1968, 21, 1427.

(63) F.W. MOORE, M.L. LARSON,
Inorg. Chem., 1963, 2, 881.

(64) R.N. JOWITT, P.C.H.MITCHELL,
J. Chem.Soc.(A), 1970, 1702.

(65) R.N. JOWITT, P.C.H. MITCHELL,
J. Chem.Soc.(A), 1969, 2632.

(66) F.W. MOORE, M.L. LARSON,
Inorg. Chem., 1962, 1, 856.

(67) S.M. HORNER, S.Y. TYREE,
Inorg. Chem., 1962, 1, 122.

(68) C.M. FRENCH, J.H. GARSIDE,
J. Chem. Soc., 1962, 2006.

(69) W. KRUSE,
Chem. Comm., 1968, 1610.

(70) D. COUCOUVANIS, J.P. FACKLER,
Inorg. Chem., 1967, 6, 2047.

(71) P.C.H. MITCHELL,
Quaterly Review, 1968, 20, 103.

Vu et Approuvé

PARIS, le . . . 16 Janvier 1974

Le Président

de l'Université de PARIS VI